재자원화기술

Polypropylene-Polystyrene 혼합물의 저온 열분해에 의한 액화특성

조성현, 김치회, 김수호, 이봉희*

충북대학교 화학공학과

361-763 충북 청주시 흥덕구 개신동 12

(2010년 1월 28일 접수; 2010년 2월 24일 수정본 접수; 2010년 3월 5일 채택)

Liquefaction Characteristics of Polypropylene-Polystyrene Mixture by Pyrolysis at Low Temperature

Sung-Hyun Cho, Chi-Hoi Kim, Su-Ho Kim, and Bong-Hee Lee*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University 12 Gaesin-dong, Heungduk-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received for review January 28, 2010; Revision received February 24, 2010; Accepted March 5, 2010)

요 약

폴리프로필렌-폴리스타이렌 혼합물의 열분해에 대한 시너지효과를 조사하기 위하여 폴리프로필렌(PP)과 폴리스타이렌(PS) 및 PP-PS혼합물의 저온열분해를 회분식 반응기를 이용하여 상압 및 450℃에서 실행하였 다. 열분해 시간은 20~80분까지 하였고 열분해로 생성된 성분은 지식경제부에서 고시한 중류성상온도에 따 라 가스, 가솔린, 등유, 경유, 중유로 분류하였다. GC/MS(Gas chromatography/Mass spectrometry)에 의 한 생성오일의 성분 분석은 PP-PS 혼합에 의해서 새로운 성분이 검출되지 않았음을 보여주었다. PP-PS 혼합 물의 열분해 생성물의 분석결과, 혼합에 따른 시너지효과 또한 나타나지 않았다. PP-PS 혼합물의 중유수율을 제외한 각 생성물의 수율은 시료의 혼합비율에 비례하였다. 중유수율은 혼합비에 관계없이 거의 일정하게 나 타났다.

주제어: 폴리프로필렌, 폴리스타이렌, 시너지효과, 열분해, 수율

Abstract : The low temperature pyrolysis of polypropylene (PP), polystyrene (PS) and polypropylenepolystyrene (PP-PS) mixture in a batch reactor at the atmospheric pressure and 450 °C was conducted to investigate the synergy effect of PP-PS mixture on the yield of pyrolytic oil. The pyrolysis time was varied from 20 to 80 mins. The 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 analysis of the product oils by GC/MS(Gas chromatography/Mass spectrometry) showed that new components were not detected by mixing of PP and PS. There was no synergy effect according to the mixing of PP and PS. Conversions and yields of PP-PS mixtures were linearly dependent on the mixing ratio of samples except for heavy oil yields. Heavy oil yields showed almost constant regardless of the mixing ratio.

Keywords : Polypropylene, Polystyrene, Synergy effect, Pyrolysis, Yield

^{*} To whom correspondence should be addressed. E-mail: bhlee@chungbuk.ac.kr

1. 서 론

우수한 가공성과 뛰어난 물성을 가진 플라스틱은 현대사회 에 있어서 일상생활과 산업분야에 걸쳐 광범위하게 사용되고 있으며, 그 수요 또한 지속적으로 증가되어 왔다. 플라스틱 사 용량의 증가에 따른 폐플라스틱의 양도 2003년 3,548천톤, 2005년 3,968천톤, 2007년 4,254천톤으로 그 양이 계속 증가 하고 있는 반면 2007년 기준 폐플라스틱의 재활용률은 약 39% 이며 절반이상의 양이 매립 또는 소각되고 있다. 매립하는 경우 에는 매우 오랜 시간에 걸쳐 분해될 뿐만 아니라 각종 유해물질 이 토양에 잔류하거나 지하수 및 지표수를 오염시키는 등 많은 환경오염문제가 발생된다. 소각처리의 경우는 연소반응시 효과 적인 산소공급이 어렵고 다이옥신과 같은 유독가스 발생의 원 인이 된다[1,2]. 따라서 재활용이 가능한 폐기물의 일정량 이상 을 제활용하도록 생산자에게 의무를 부여하는 생산자책임재활 용제(EPR)가 2003년도부터 시행되어 폐플라스틱의 재활용이 적극적으로 추진되고 있다.

플라스틱은 주로 납사를 원료로 하고 있기 때문에 폐플라스 틱을 단순 재활용외에 열분해기술을 이용하면 고부가가치의 액상 및 기상 탄화수소를 생산할 수 있어 에너지원으로 재사 용이 가능하며 환경친화적 기술로서도 주목 받고 있다[3]. 폐 플라스틱의 유화기술에는 열분해, 수소화, 가스화가 있으며 수 소화의 경우에는 500℃, 200기압의 반응조건이 필요하고 가 스화의 경우 1000℃, 100기압 이상의 반응조건이 필요하다. 위 두가지 방법은 고압을 요구하는 반면 열분해의 경우 400~900℃, 상압에서 이루어지며 생성물은 주로 에너지원으 로 사용하는 오일이다. 열분해 온도에 따라 저온열분해(450~ 500℃)공정과 고온열분해(700℃이상)공정으로 나누어지며 온 도가 높을수록 탄소수가 짧게 끊어져 가스 생성이 증가한다. 따라서 액상제품의 생산량을 중대시키기 위해 국내·외를 막론 하고 저온열분해에 초점을 두고 있다.

페플라스틱 열분해공정은 폐플라스틱을 산소가 없거나 희 박한 상태에서 고온으로 가열하는 방법이며 열분해 물질은 액 상, 고상, 기상으로 나누어진다[4,5]. 액상은 포화 및 불포화탄 화수소와, 방향족 물질 등이 주종을 이루고, 기체로는 C1~C4, H₂, H₂O, CO, CO₂ 등이 발생한다[6]. 그러나 생성되는 고상, 기상, 액상의 양이나 그 조성은 플라스틱 종류, 열분해 온도, 열 분해 시간, 가열속도, 수분함량 등의 변수에 따라 달라진다[7].

기존의 연구결과를 좀 더 구체적으로 살펴보면 Encinar and Gonzalez[8] 등은 PE 및 PS 등의 열분해시 heating rate (K/min)가 가스, 오일 및 숯(char)의 생성 수율에 미치는 영향 을 연구하였으며, Brebu et al.[9] 등은 PE, PS 및 PP 등에 PVC를 혼합하여 450 ℃에서 등온 열분해시 가스, 왁스분 및 잔류탄소량을 조사하여 보고하였다. 또한 McNeill[10] 역시 PE, PP의 열분해는 free radical mechanism 이라고 주장하였 고 염욕조를 이용하여 열분해반응을 진행하였다.

현재까지 플라스틱 열분해공정에 대한 연구의 대부분은 반 응기의 열분해 온도를 상온에서부터 시작하여 서서히 목표온 도까지 도달하게 하는 공정이고, 초기 반응기 내의 공기를 정

Table 1. Specifications of the PP and PS samples

	РР	PS
Manufacturer	Honam Petrochemical Corp.	LG Chemical Ltd.
Product name	JH-330B	HIPS50IS
Diameter	3.9~4.0 mm	2.7~2.8 mm
Weight	23~25 mg	19~21 mg
Mean M.W.	45,000	150,000
Applications	Housewares, injection molding materials	Video tape, dairy and food products container

화가스로 배출시킨 후 실험을 진행한 것이 일반적이다. 그러 나 연속식 액화설비 관점에서 생각해 볼 때 열분해공정은 반 응처음부터 목표온도에서 조업이 진행되며, 초기 반응기 내의 공기를 그대로 내버려 두는 것이 현실이다.

따라서 본 연구에서는 플라스틱 유화공정의 기초단계로서 미소 batch형 반응기를 이용하여 플라스틱 원료로 광범위하게 사용되고 있는 PP 및 PS의 단일시료와 여러 종류의 플라스틱 이 섞여있는 혼합 폐플라스틱의 특성을 고찰하기 위하여 PP-PS 혼합 시료를 액화 연속설비의 조건에 맞추어 목표온도 (450℃)를 고정한 후, 등온과정에서 열분해시켜 그 분해 생성 물의 변화를 조사하였다. 그 결과로부터 단일 PP와 PS 수지와 PP-PS 혼합수지의 열분해 생성물의 전환율 및 오일, 가스 생 성물의 수율 변화를 측정하여 비교분석함으로써 혼합에 따른 시너지 효과를 알아보고자 하였다.

생성된 오일의 분석은 지식경제부 고시 제 2004-128호에 따라 가솔린, 등유 경유, 중유로 분류하여 분해생성물의 특성 에 대한 자료를 제공하고자 하였고 또한 가스크로마토그래피 법을 이용하여 열분해 생성오일의 성분변화를 분석하였다.

2.실 험

2.1. 시 료

본 연구에서는 플라스틱 수지원료 중 가장 많이 이용되고 있는 PP와 PS를 선정하였고, micro reactor의 직경을 고려해 직경이 3~5 mm 정도의 pellet 형태의 제품들을 사용하였으 며 제품들의 세부사항은 Table 1에 나타내었다. 그리고 PP와 PS에 대한 TGA데이타를 Figure 1에 나타내었다.

2.2. 실험 장치

본 실험에 사용된 실험장치는 Figure 2에 도시한 바와 같이 염욕조, 수조, 진동기 및 응축기 등으로 구성되어 있다. 염욕조 는 S.S. 316 재질로 직경 400 mm, 높이 400 mm의 용량으로 외부에 25.4 mm 두께의 단열재를 사용하여 열 손실을 방지하 였고, 내부 온도 조절을 위한 제어기를 부착하였다.

응축기는 총 4개를 설치하였으며, 응축기 1은 360℃로 유지 되는 염욕조 내에 위치시키고 450℃로 유지된 미분반응기로 부터 열분해 생성되는 기채를 유입시켰다. 응축기 1에서 포집



Figure 1. TGA curves of PP and PS samples measured at 10℃/min heating rate.



Figure 2. Experimental apparatus for the plastic pyrolysis.

된 액상성분을 중유분으로 하였다. 응축기 2는 265℃로 유지 되는 염욕조에 설치하여 응축기 1에서 응축되지 않은 기체성 분이 유입되도록 하였으며 응축기 2에서 포집된 액상성분을 경유분으로 분리하였다. 또한 응축기 3은 175℃로 유지되는 실리콘오일 조에 설치하여 응축기 2에서 응축되지 않은 기체 성분을 유입시켰으며 응축기 3에 포집된 액상성분을 등유분으 로 하였고, 응축기 4는 35℃로 유지되는 수조에 설치하여 응 축기 3으로부터 유입되는 기체성분을 유입시켰으며 응축기 4 에 응축 포집된 액체성분을 휘발유분으로 하였다. 각각의 응 축기를 연결하는 튜브는 전열테이프를 설치하여 이동과정에 서 응축되는 것을 방지하도록 하였다.

진동기는 1마력의 직류모터에 속도 조절계를 부착하여



Figure 3. Micro-reactor for the plastic pyrolysis.

0~3600 rpm까지 조절할 수 있도록 하였다. 실험 시 미소반 응기의 상하진폭은 12 mm, 좌우 진폭은 10 mm정도가 되었 다. 열분해반응 시 진동기는 시료 상호간의 균일한 열전달과 반응기 내부의 온도구배를 최소화하기 위해 실험이 종료될 때 까지 1500 rpm의 속도로 일정하게 유지하였다.

미분반응기는 S.S. 316재질로 제작하였으며 용적은 각각 30 ml이고 내부온도를 측정하기 위하여 외경 3 mm의 K type 열 전대를 설치하였다. 미분반응기의 상세한 제원을 Figure 3에 나타내었다.

사용된 염은 KNO₃ 55.8 wt%와 Ca(NO₃)₂ 44.2 wt%의 비 율로 제조한 혼합 용융염이다. 염 제조 시 130~150℃의 온도 에서 결정수의 방출로 기포 발생이 매우 심하여 용융염이 흘 러넘치는 등의 안전사고의 위험이 있으므로 초기 가열시 세심 한 주의가 요구된다. 따라서 용융염은 KNO₃와 Ca(NO₃)₂ 혼 합물을 염욕조에 소량씩 첨가하여 기포를 충분히 발생시킨 후 다시 첨가하는 방식으로 제조하였다.

2.3. 실험 방법

먼저 각 시료들의 열분해 특성을 해석하기 위해 반응온도 450℃, 반응시간을 각각 20, 40, 60, 80분으로 설정하여 실험 을 한 후, 혼합비에 따른 열분해 시 수율 및 성분변화를 규명 하기 위하여 동일한 조건으로 혼합비를 25:75, 50:50, 75:25 로 하여 열분해를 진행하였다. 실험에 들어가기에 앞서 염욕 조의 온도를 반응온도까지 미리 가열시킨 후 시료 10 g을 미

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 max	amum ter	nperature

Table 3. Operation conditions of GC/MS

Model	HP-5972 A			
Column	HP-5 (30 m * 32 µm * 0.25 µm)			
Carrier gas	N ₂			
Oven temperature 60(5)°C - 10°C/min - 250(5				
Injection volume	$1 \mu \ell$			

분반응기에 넣고 뚜껑을 잠근다. 이를 거치대에 고정시키고 진동기를 1500 rpm으로 작동시킨 후 미분 반응기를 염욕조 에 담그고 목표시간 동안 반응을 진행시킨다. 이때 초기 염욕 조의 온도는 반응온도보다 3℃정도 높게 하여 미분반응기의 가열로 인해 빼앗긴 열을 충당하도록 하며 반응이 완료될 때 까지 실험온도를 일정하게 유지하도록 한다.

반응시간이 완료되면 진동기를 정지시키고 미분반응기를 응 축기와 연결된 관으로부터 분리한 후 상온의 수조에 담가 냉각 시킨다. 냉각이 완료되면 미분반응기를 거치대에서 분리한다.

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

2.4. 분석 방법

본 연구에서는 분해생성오일의 특성을 파악하기 위해 지식경 제부 고시 제2004-128호의 증류온도에 따라 가스, 가솔린, 등유, 경유, 중유로 분류하였고, 자세한 기준은 Table 2에 요약하였다.



Figure 4. Variations of the conversion with time during the pyrolysis of PP-PS Mixtures.

Table	4.	Main	compo	nents	of	pyrolysis	oil	for	PP,	PS,
		PP-PS	S from	GC/M	1S					

Components	PP	PS	PP-PS
Styrene		0	0
Benzene		\bigcirc	O
Ethylbenzene		\odot	Ô
Cyclopentane	O		O
Cyclohexane	O		O
1,6-Heptadiene	O		O
1,6-Otadiene	O		Ø
Cyclopropane	O		O
Heptane	0		0

() : detected

또한 생성오일들을 가스크로마토그래피법을 이용하여 정성 분석하였다. GC/MS (HP 5972A)의 설정조건은 Table 3에 요 약하였다.

3. 결과 및 고찰

PP-PS 혼합물의 열분해 시 혼합에 따른 열분해 특성을 규명 하기 위해 450℃에서 반응시간을 20, 40, 60, 80분으로 각 시 료들을 등온 열분해하여 전환율 및 생성물의 수율변화를 비교· 분석하였다.

3.1. PP, PS 및 PP-PS 혼합물의 전환율

Figure 4는 각 시료들의 450℃에서 열분해할 때 전환율과 반응시간과의 관계를 나타낸 것이다. 20분동안 등온 열분해한 결과 단일 PP및 PS의 전환율은 각각 82.3 wt%, 85.5 wt%이 었고 PP 대 PS의 혼합비가 25:75인 경우 20분 열분해 시킨 전환율은 85.2 wt%, 50:50인 경우 84.8 wt%, 75:25인 경우 84.3 wt%를 보였다. 또한 40분 동안 열분해를 진행한 결과 25:75, 50:50, 75:25로 변화시킴에 따라 전환율은 각각 88.3 wt%, 87.9 wt%, 87.6 wt%를 보였고, 열분해 시간을 60분과 80분 동안으로 하여 열분해하였을 때는 시간과 혼합비에 관계 없이 90 wt%이상의 높은 수율을 얻을 수 있었다. 이러한 결과 는 PP와 PS의 열분해는 60분 이후 종료됨을 의미한다. 또한 혼합에 따른 결과를 비교해 본 결과 혼합비의 영향은 크지 않 다는 것으로 해석할 수 있다.

3.2. PP, PS 및 PP-PS 혼합물의 열분해 생성오일 특성 및 오일 수율

생성오일의 혼합에 따른 성분변화를 알아보기 위하여 PP, PS 및 PP-PS 혼합물에 대한 GC/MS 분석을 수행하였다. PP 의 열분해에 따른 결과를 Figure 5에 나타내었고 주요 생성성 분을 Table 4에 정리하였다. PS의 경우는 Figure 6과 Table 4에 주요 생성성분의 분석결과를 정리하였다. PP로부터 생성된



Figure 5. GC/MS spectra of pyrolysis oil for PP

오일의 주성분은 cyclopentane, cylohexane, 1,6-heptadiene 등으로 주로 알칸계열의 지방족 탄화수소이고 PS의 주요생성 성분은 styrene 단량체의 분율이 가장 높았으며 benzene, ethylbenzene 등과 같은 방향족 화합물이 주 생성물이었다. PP 대 PS를 50:50으로 혼합하여 열분해한 결과 생성된 성분 은 Figure 7, Table 4에 정리하였는데 새로 생성된 성분은 나 타나지 않았다.

Figure 8은 각 시료들의 가스수율을 나타낸 것이다. 반응시 간에 따른 가스수율의 영향을 살펴보면 시간에 따른 가스수율 의 변화는 거의 없었다. 이것으로 보아 가스는 반응 초기에 생 성된다는 것을 짐작할 수 있다. 혼합에 따른 수율의 영향을 살 펴보면, 먼저 단일 PP의 경우는 5.5 wt%이고 PS의 경우는 1.5 wt%로서 오차범위 (±0.5 wt%)내로 일정하고 PP 대 PS의 혼 합비가 25:75, 50:50, 75:25로 변화함에 따라 각각 2.5 wt%,



Figure 6. GC/MS spectra of pyrolysis oil for PS



Figure 7. GC/MS spectra of pyrolysis oil for PP:PS = 1:1



Figure 8. Gas yields with time for the pyrolysis of PP-PS mixtures.

3.3 wt%, 3.5 wt%로 나타났다. 시간에 따른 변화는 오차범위 (±0.2 wt%)내에서 일정하고 혼합에 따른 영향은 없는 것으로 나타났다.

Figure 9과 Figure 10은 반응시간에 따른 가솔린과 등유의 수율을 나타내었다. 먼저 가솔린 수율에 대하여 살펴보면 단 일 PP경우 27 wt%(±2 wt%)이며 단일 PS의 경우 55 wt%(±2 wt%)이었고 시간에 따른 영향은 크게 나타나지 않았다. 혼합 에 따른 영향을 살펴보면 PP 대 PS의 혼합비가 25:75, 50:50, 75: 25로 변함에 따라 수율은 47 wt%(±3 wt%), 42 wt%(±3 wt%), 34 wt%(±3 wt%)로 나타났다. 그래프에서 볼 수 있듯이 혼합에 따른 가솔린 수율의 영향은 없는 것으로 나타났다.

다음으로 등유의 수율을 살펴보면 단일 PP, PS의 경우 열분 해 시간이 20분일 때 각각 18.1 wt%, 8.3 wt%이고 40분일 때 18.8 wt%, 10.9 wt%, 60분일 때 19.5 wt%, 12.9 wt%로 나타 났다. 혼합에 따른 수율의 변화를 살펴보면 PS 대 PP 혼합비 가 25:75이고 반응시간이 20분일 경우 11.4 wt%, 40분일 경 우 12.6 wt% 60분 이후 14.8 wt%, 80분인 경우 15.8 wt%로



Figure 9. Gasoline yields with time for the pyrolysis of PP-PS mixtures.

나타났다. PP 대 PS의 혼합비가 50:50인 경우 시간이 20, 40, 60, 80분으로 증가함에 따라 각각 14.3 wt%, 15.5 wt%, 17.1 wt%, 17.5 wt%이었고 75:25인 경우 시간에 따른 수율변화는 19 wt%로 오차범위(±2 wt%)내로 일정한 값을 가진다. 수율변 화는 대체적으로 혼합비에 비례하였으며 혼합에 따른 특이한 영향은 보이지 않았다. Figure 11과 Figure 12은 경유와 중유 의 수율을 각각 나타낸 것이다.

먼저 경유수율에 대하여 살펴보면 단일 PP와 PS의 경우 각 각 22 wt%(±2 wt%), 8.8 wt%(±0.5 wt%)를 보였고 시간에 따 른 영향은 크게 나타나지 않았다. 다음으로 혼합에 따른 영향 을 살펴보면 PP 대 PS의 혼합비가 25:75인 경우 열분해 시간 이 20, 40, 60, 80분으로 증가함에 따라 12 wt%(±1 wt%)로 거의 일정한 값으로 나타났고 50:50인 경우 시간에 따라 14 wt%(±1 wt%)로 75:25인 경우 22 wt%(±2 wt%)로 나타났다. 그래프에서 볼 수 있듯이 혼합 및 열분해 시간에 따른 경유수 율의 영향은 없는 것으로 나타난다.

다음으로 중유의 수율을 살펴보면 단일 PP, PS의 경우 시간 에 관계없이 각각 12.3 wt%(±0.5 wt%), 13 wt%(±0.5 wt%)로 일정하게 나타났다. 혼합에 따른 수율의 변화는 PP 대 PS 혼



Figure 10. Kerosene yields with time for the pyrolysis of PP-PS mixtures.



Figure 11. Gas oil yields with time for the pyrolysis of PP-PS mixtures.



Figure 12. Heavies yields with time for the pyrolysis of PP-PS Mixtures.

합비가 25:75인 경우 열분해 시간과 관계없이 수율은 13.3 wt%(±0.5 wt%)로 거의 일정하였다. 혼합비가 50:50인 경우 열분해 시간이 20분일 때 중유수율은 11.5 wt%, 40분일 때 12.7 wt%, 60분일 경우 13.7 wt%, 80분일 경우 13.6 wt%로 시간이 증가함에 따라 다소 증가하였으나, 그 영향은 크지 않 았다. 75:25인 경우 반응시간에 관계없이 12.5 wt%(±1 wt%) 수율을 보이고 있다. 중유수율에 대한 결과를 종합하여 볼 때 혼합에 따른 영향은 오차범위(±3 wt%)내로 혼합이 중유수율 에 크게 영향을 주지 않는 것으로 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 PP와 PS을 단일 물질과 PP 대 PS 무게 비를 25:75, 50:50, 75:25로 혼합하여 실험 시작부터 목표온도인 450 ℃로 급격히 가열하여 열분해시켜 반응시간과 혼합비에 따른 전환율과 생성물들의 수율변화를 분석하고, 생성된 액체 성분을 지식경제부에서 고시한 증류성상온도에 따라 분류하 였다. 또한 GC/MS로 주요 생성성분을 분석한 결과 다음과 같 은 결론을 얻었다.

- PP-PS혼합물의 경우, 전환율 및 가스, 가솔린, 등유, 가스오 일, 중유의 수율은 혼합에 따른 영향은 없었고, 중유수율을 제외한 다른 성분들의 전환율과 수율은 단일시료의 혼합비 에 비례하여 그 값이 결정되는 것으로 나타났다. 중유수율 은 혼합비와 관계없이 거의 일정한 것으로 나타났다.
- 2) PP로부터 생성된 오일의 주성분은 cyclopentane, cylohexane, 1,6-heptadien 등으로 주로 알칸 계열의 지방족 탄화수소 화합물이었다. PS의 경우 styrene 단량체의 분율이 가장 높 았으며 benzene, ethylbenzene 등과 같은 방향족 화합물이 주생성물이었다. 혼합비에 따라 생성성분의 양이 달라질 뿐 새로 발견된 성분이나 생성된 성분은 없었다.

감 사

이 논문은 2009년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구 비 지원에 의하여 연구 되었습니다(This work was supported by research grant of the Chungbuk National University in 2009).

참고문헌

- Ramdoss, K., and Tarrer, R., "High-temperature Liquefaction of Waste Plastics," *Fuel*, 77(4), 293-299 (1998).
- 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).
- 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).
- Conesa, J. A., Font, R., Marcilla, A., and Garcia, A. N., "Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor," *Energ. 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," *Energ. Fuel.*, 11(1), 126-136 (1997).

- 6. Sugimura, Y., and Tsuge, S., "Pyrolysis-hydrogenation Glass Capillary Gas Chromatographic Characterization of Polyethylenes and Ethylene α -olefin Copolymers," *Macromolecules*, **12**(3), 512-514 (1979).
- 7. Scott, D. S., Czernik, S. R., Piskorz, J., and Radlein, A. G., "Fast Pyrolysis of Plastic Wastes," *Energ. Fuel.*, 4(4), 407-411 (1990).
- Encinar, J. M., and Gonzalez, J. F., "Pyrolysis of Synthetic Polymers and Plastic Wastes. Kinetic Study," *Fuel Process. Technol.*, 89(7), 678-686 (2008).
- Brebu, M., Bhaskar, T., Murai, K., Muto, A., Sakata, Y., and Uddin, M. A., "The Effect of PVC and/or PET on Thermal Degradation of Polymer Mixtures Containing Brominated ABS," *Fuel*, 83(14), 2021-2028 (2004).
- McNeill, I. C., Thermal Degradation, Pergamon Press, Oxford, 1989, pp. 55-76.
- Phae, C. G., Kim, Y. S., and Jo, C. H., "Assessment of Practical Use of Recycling Oil from the Pyrolysis of Mixed Waste Plastics," *J. Korean. Soc. Energy Eng.*, 14(2). 159-166 (2005).
- Kaminsky, W., Bark, A., and Arndt, M., "New Polymers by Homogeneous Zirconocene/aluminoxane Catalysts," *Makromol. Chem, Makromol. Symp.*, 47, 83-93 (1991).
- Yu, H. J., Park, S. Y., and Lee, B. H., "Liquefaction Characteristics of HDPE, PP and PS by Isothermal Pyrolysis," *J. Korean. Oil Chem, Soc.*, 19(3), 198-205 (2002).
- Lee, B. H., Yu, H. J., and Kim, D. S., "Product Distribution Characteristics of High Impact Polystyrene Depolymerization by Pyrolysis," *Polym-Korea*, 29(1), 64-68 (2005).
- Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., and Schawaller, D., "Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene," *Anal. Appl. Pyrol.*, 48(2), 93-109 (1999).