

## PVC의 열분해 특성에 관한 연구

홍순정 · 오세천 · 이해평 · 김희택 · 류경옥<sup>†</sup>

한양대학교 화학공학과  
(1999년 1월 8일 접수, 1999년 4월 2일 채택)

## A Study on the Pyrolysis Characteristics of Poly(vinyl chloride)

Soon-Jeong Hong, Sea Cheon Oh, Hae-Pyeong Lee, Hee Taik Kim and Kyong-Ok Yoo<sup>†</sup>

Dept. of Chem. Eng., Hanyang University  
(Received 8 January 1999; accepted 2 April 1999)

### 요 약

가열속도 및 체류시간의 변화에 따른 PVC의 열분해 특성에 관한 연구를 TG, GC-MS 및 FT-IR을 이용하여 수행하였다. 가열속도가 감소할수록 열분해 생성 오일의 수율 및 중질류의 함유량은 증가하였으며 가열속도가 증가할수록 열분해로부터의 BTX 및 저분자량 물질의 수율이 증가하였다. 회수된 오일의 주요 구성 성분은 BTX, indane, indene 그리고 나프탈렌 및 anthracene 등이었다. 체류시간이 증가할수록 Diels-Alder반응에 의한 에틸렌 및 부타디엔 등과 같은 기상 생성물의 재증합으로 인하여 오일의 수율이 증가하였다.

**Abstract** – The characteristics of poly(vinyl chloride)(PVC) pyrolysis has been studied by using thermogravimetry(TG), gas chromatograph-mass spectrometry(GC-MS) and fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) under various heating rates and residence times. The yield of pyrolytic oil and the content of heavy oil increases as the heating rate decreases. As the heating rate increases, an increasing tendency of the yield of BTX and low molecular weight materials is observed. The recovered oil products are mainly composed of BTX, indane, indene, naphthalene and anthracene. As the residence time increases, the yield of oil increases because gas phase products such as ethylene and butadiene are combined by the Diels-Alder reaction.

**Key words:** Poly(Vinyl Chloride), Pyrolysis Characteristics, Heating Rate, Residence Time

### 1. 서 론

고분자의 분해 반응은 고분자 물질이 처음 생성되었을 때부터 관심을 끌기 시작하였으나 그 당시에는 특별한 경우를 제외하고는 분해 반응이 일어나는 현상에 대하여 중점적으로 연구를 수행하였다[1]. 그러나 최근에 급증하는 폐기물의 발생으로 인한 폐기물 처리가 사회 문제로 부각되기 시작하면서 폐기물의 효과적인 처리방법 측면에서 열분해가 다시 관심을 끌고 있는 실정이다. 열분해는 공정의 구성에 따라 가스와 오일, 심지어는 고형 잔류물(char)에 이르기까지 연료 또는 다른 화학공업에 사용 가능한 원료 등을 회수할 수 있다. 따라서 열분해는 폐기물을 재사용하는 방법인 1차 활용을 제외하고는 폐플라스틱의 유용성을 극대화할 수 있는 최선의 처리법 가운데 하나로 평가되고 있다[2-5].

열분해 반응은 형태에 따라 degradation과 decomposition의 두 가지로 나누어지는데 degradation에서는 고분자의 단량체가 하나씩 떨어져 100% 단량체로 진행되고, 2차 반응이 진행되지 않는 반면에, decomposition은 어떤 적당한 반응조건에서는 간단한 생성물을 만들면서 원래의 사슬의 길이를 유지하게 된다. 특히 poly(vinyl chloride)(PVC)는 가소제의 발견으로 사용이 급격히 증가되었지만 열에 약하다는 단점

을 갖고 있기 때문에 일찍부터 열분해 반응의 대상물질이 되어왔으며, 열분해 반응 가운데 decomposition의 범위에 속하고, 시료의 상의 형태에 따라서 solution decomposition과 solid decomposition으로 나누어진다[1]. 도시폐기물의 소각에서 플라스틱 성분이 문제가 되는 것도 대부분 PVC 중 HCl 때문이다[6, 7]. 그러나 PVC 중 HCl은 매우 불안정하여 다른 어느 플라스틱의 분해보다 낮은 온도에서 쉽게 분리될 수 있으므로 HCl의 회수를 위한 낮은 온도에서의 열분해를 통하여 HCl을 회수한 후 미량의 잔류 탄화수소(hydrocarbons)만 제거한다면 염산제조에 이용될 수 있다[8]. 따라서 열분해에 의한 PVC 가운데 HCl 회수가 꾸준히 시도되고 있으며 일본에서 진행 중인 다수의 열분해 공정들은 HCl을 주생성물의 하나로 제시하고 있기도 하다[4]. 이와 같이 PVC의 열분해는 HCl의 휘발과 나머지 부분의 2차 분해로 요약할 수 있는데 HCl이 휘발되고 남은 불포화화합물은 재증합 반응도 동시에 일어나서 일부는 매우 분해가 어려운 물질로 변하고 결국은 탄소분으로 남게 된다[3].

지금까지 PVC의 열분해에 대한 연구결과는 많이 발표된 바 있다[9, 10]. 김 등[3]은 HCl의 휘발을 중심으로 생성물의 발생을 조사하고 나머지 탄화수소 생성물의 특성을 분석하는 방식으로 PVC의 열분해 실험을 수행하였으며, TGA를 이용하여 ABS, PS, HDPE, PVC 플라스틱 혼합물의 열분해 특성을 고찰한 연구 결과도 발표한 바 있다[11]. 또한 PVC 열분해 공정에 대한 보다 정확한 이해와 상용화를

<sup>†</sup>E-mail : crelab@email.hanyang.ac.kr

Table 1. Proximate analysis of PVC sample

Item	Weight fraction(%)
Initial moisture	0.8
Volatile matter	93.7
Fixed carbon	6.3
Ash	0.0

목적으로 열분해속도론적 연구들[12,13]도 함께 수행되어 왔다. 그러나 열분해는 반응 변수에 따라 그 생성물의 분포에 많은 영향을 받을 뿐만 아니라 지금까지의 대부분의 연구는 HCl과 관련된 PVC 열분해의 연구가 주를 이루어 왔다. 따라서 본 연구에서는 생성물 분포에 영향을 미치는 열분해 온도, 가열속도 및 체류시간에 따른 PVC의 열분해 반응 연구를 TGA(thermogravimetric analyzer)와 고정층 반응기를 이용하여 최종 열분해 온도까지 승온시키며  $N_2$  분위기 하에서 수행하였으며 열분해 반응 변수에 따른 생성물의 정성 및 정량분석을 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료

시료는 LG화학에서 제조한 straight resin(LM 100)을 사용하였으며 시료의 분자량은 대략 6만 정도이다. 겉보기 비중은 0.58 g/mL이며 100 mesh 정도 크기의 다공성 흰색 분말이다. Table 1은 Fisher Coal Analyser(Model 490)를 이용한 시료의 공업분석 결과이다. 약간의 수분을 제외하면 대부분이 휘발물질이나 고정탄소(fixed carbon)로 이루어져 있음을 알 수 있다. Table 2는 시료의 원소분석 결과이다. 원소분석기에서 할로겐 원소를 분석할 수 없었으므로 수소, 탄소, 질소, 산소의 양을 제외한 나머지를 염소의 양으로 추정하였다.

### 2-2. 실험변수

#### 2-2-1. 가열속도

열분해 반응에서 가열속도는 시료의 분해속도에 직접적으로 영향을 주는 변수로 가열속도가 빠를수록 분해속도가 높아진다. 열분해 반응은 단일 반응이 아니라 수십에서 수백 가지의 반응이 동시에 일어나는 반응이므로 분해속도에 따라 우세한 반응이 달라질 수 있으며 이에 따라 생성물의 분포도 달라질 수 있다. 따라서 본 연구에서는 가열속도를 제1의 실험변수로 사용하였다. 가열속도는 TG 실험에서는 10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min, 50 °C/min으로 변화시키며 실험하였으며 반응기 실험에서는 PID 온도 조절기를 사용하여 10 °C/min, 40 °C/min, 70 °C/min, 100 °C/min로 변화시키며 실험하였다.

#### 2-2-2. 체류시간

열분해는 1차적으로 고체상에서의 분해반응이 중요하지만 분해된 생성물 사이의 기상 반응도 매우 중요하며 이러한 2차적인 기상 반응에 영향을 미치는 변수가 체류시간이다. 2차적인 기상 반응으로는 고체상의 분해과정에 의해 생성된 물질들 사이의 충돌에 의한 재분해 반응과 Diels-Alder 반응으로 대표되는 재중합 반응 등이 있다[15]. 따라서 PVC의 열분해 실험에서 가열속도와 더불어 체류시간을 변수로 사용하였다. 체류시간은 반응기 부피, 반응기 온도, 유입 가스로 사용된 질소의 유량 등에 의해 변화시킬 수 있는데 본 실험에서는 반응기의 부피가 고정되어 있으므로 유입가스의 유량을 변화시켜 체류시간을 조절하였다. 반응기 온도는 반응기 내부의 온도에 따라 내부가스의 밀도를 변화시키므로써 체류시간에 영향을 주는 또 하나의 변수로 작용하게 되는데 본 연구에서 수행한 가열 실험에서는 반응기의 온도가 계속적으로 변하게 되므로 평균 체류시간을 계산하여 사용하였다. 평균 체류시간은 TG 실험을 통해 polyene이 분해되는 구간인

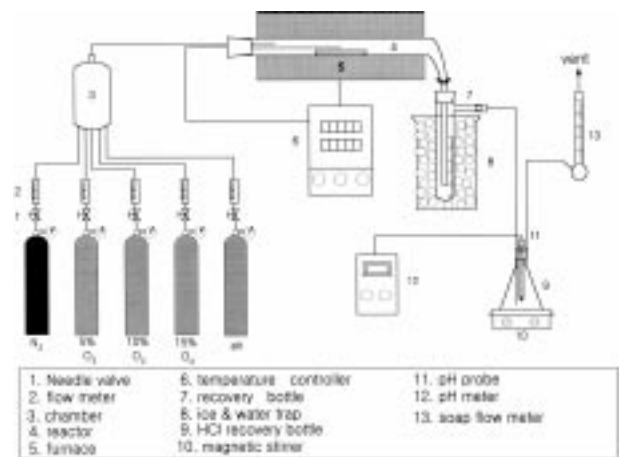
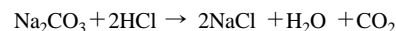


Fig. 1. Schematic diagram of pyrolysis apparatus.

400-560 °C사이에서 계산하였다. 반응기 내부의 크기를 고려하여 계산한 결과 유량이 100 mL/min일 경우는 약 52초, 유량이 200 mL/min일 경우는 27초, 유량이 500 mL/min일 경우는 11초였다.

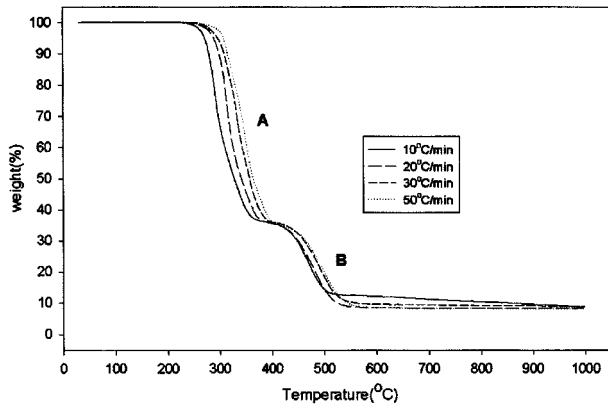
### 2-3. 실험장치 및 실험방법

고정층 반응기 실험의 전 단계로서 온도에 따른 PVC의 중량 변화를 살펴보기 위하여 TG(Shimadzu TGA-50) 실험을 하였다. 20 mg의 시료를 사용하였으며 가열속도를 10-50 °C/min으로 변화시키면서 1,000 °C까지 승온 실험을 하였다. 열분해 오일의 회수를 위한 고정층 반응 실험 장치도는 Fig. 1에 나타내었다. 열분해 반응기는 지름이 30 mm, 길이가 500 mm인 석영관을 사용하였으며 시료는 열분해 반응시 시료의 양에 따른 열적 지연 현상이나 생성가스의 전달지연 현상을 최소화할 수 있도록 1.5 cm×10 cm×1 cm 크기의 넓은 쪽이 위쪽으로 개방되어 있는 2개의 cell에 각각 5 g씩 담아 석영관 안에 넣었다. 시료를 넣은 후 질소가스를 원하는 체류시간이 되도록 유량을 조절한 후 PID 제어기로 electric furnace를 일정한 가열속도가 되도록 제어하면서 1,000 °C까지 승온시켰으며 이때 발생하는 생성물은 얼음물 안에 넣어 둔 회수병에서 응축시켜 회수하였다. 회수병은 직렬로 연결된 2개를 사용하였으며 회수병의 질량 변화로부터 각각의 회수병에는 회수되는 오일의 양을 측정하였다. 회수병 뒤에는 HCl의 발생량을 측정하기 위하여 2개의 플라스크에 물을 담아 교반시키면서 발생한 HCl을 용해시켰으며 첫 번째 플라스크에는 1 L, 두 번째 플라스크에는 250 ml의 물을 담아 사용하였다. 열분해가 일어나는 과정에 열분해 온도의 변화에 따른 HCl의 발생량을 측정하기 위하여 첫 번째 플라스크에 pH probe를 설치하여 온도의 변화에 따른 HCl의 발생량을 측정하려 하였으나 pH probe와 pH meter의 시간 지연이 커서 발생량을 정확히 반영하지 못하는 관계로 실험이 끝난 후 0.1 N  $Na_2CO_3$  표준용액을 이용한 중화 적정법에 의해 총 HCl의 발생량을 계산하였다.  $Na_2CO_3$ 와 HCl과의 중화반응은 다음과 같다.



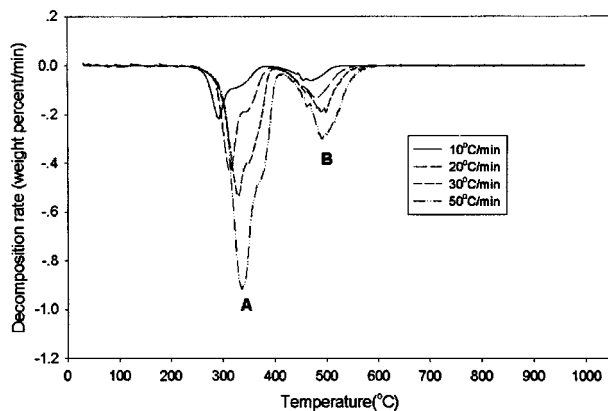
### 2-4. 생성물의 특성분석

PVC의 열분해 오일은 FT-IR(Bruker IFS45)과 GC-MS(GC; Shimadzu GC-17A, MS; Shimadzu QP-5000)를 이용하여 분석하였다. 열분해 오일은 아세톤에 녹인 후 GC-MS에 주입하였으며 mass spectrum을 해석해서 정성 분석을 하고 GC-MS chromatogram의 peak 면적을 기준으로 정량 분석을 하였다. Table 3에 GC-MS의 운전 조건을 나타내었다.



[ A : dehydrochlorination, B: pyrolysis of polyene ]

(a) TG curves



[ A: dehydrochlorination, B: pyrolysis of polyene ]

(b) DTG curves

Fig. 2. TG and DTG curves of PVC at various heating rates.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. TG/DTG 분석

Fig. 2는 가열속도의 변화에 따른 열분해 반응의 TG 및 DTG 곡선이다. HCl이 떨어져 나오는 탈염화수소 반응은 가열속도가 10 °C/min 일 때 약 220 °C 정도에서 시작되고 370 °C 정도에서 종결되었다. 가열속도가 커지면서 분해 시작온도와 분해 종결온도가 높아짐을 알 수 있는데 이는 열적 지연 현상, 즉 주위의 온도보다 시료 내부의 온도가 더 낮기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. Fig. 2의 TG곡선에서 보면 탈염화수소 반응에 의해 전체 시료의 약 63% 정도가 감소되었으며 가열속도와는 무관하게 일정함을 알 수 있다. Table 2의 시료의 원소 분석 결과에 의하면 염소분은 시료 무게의 53.7%이었으므로 이를 모두 염소원자라고 가정하여 염소원자의 분자량을 감안할 경우 HCl이 아무리 많이 떨어져 나와도 전체 시료의 55-56%를 넘지 못할 것으로 판단된다( $53.7 \times 36.5 / 35.5 = 55.2$ ). 그러므로 이것은 탈염화수소 반응이 일어나는 과정에서 HCl 이외의 다른 탄화수소 물질이 최소한 약 8% 정도가 떨어져 나오고 있다는 것을 의미하는 것으로 Stromberg 등[15]은 이때의 탄화수소는 벤젠과 톨루엔 등일 것으로 보고한 바 있다. Polyene의 분해반응은 가열속도가 10 °C/min일 때 약 400 °C 정도에서 시작되어 500 °C 정도에서 끝나며 가열속도가 커질 경우에는 탈염화수소 반응과 마찬가지로 분해 시작온도와 분해 종결온도가 더 높아짐을 알 수 있다. PVC의 열분해에 의한 오일은 대부분이 polyene의 분해로부터 얻어지는데 Fig. 2의 TG곡선에서 polyene의 분해반응에 의한 중량 감소는 전체 시료의 26-27% 정도이다. 따라서 PVC

Table 2. Elemental analysis of PVC sample

Elements	Weight fraction(%)
Hydrogen	5.4
Carbon	38.6
Nitrogen	0.1
Oxygen	2.2
Chlorine*	53.7

\* Remainder

Table 3. Analysis conditions of GC-MS

Item	Condition
Column	25 m × 0.25 μm, BP1 capillary column
Column material	100% dimethyl polysiloxane
Carrier gas	He
Column temperature	50 °C to 250 °C at 10 °C/min
Interface temperature	230 °C

로부터 얻을 수 있는 오일의 최대량은 전체 시료량의 26% 정도일 것이며 탈염화수소 반응에 의한 탄화수소 생성을 고려하더라도 34%를 넘지 못할 것으로 생각된다. 다른 고분자 물질과는 다르게 PVC는 열분해 후에 잔류물이 남게 되는데 잔류물의 양은 9% 내외이며 가열속도가 커질수록 잔류물의 양이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그리고 Fig. 2의 DTG곡선으로부터 탈염화수소 반응이나 polyene의 분해 반응 모두 가열속도가 커짐에 따라 분해속도가 선형적으로 증가함을 알 수 있으며 분해속도가 최대인 온도  $T_{max}$ 는 탈염화수소 반응의 경우에는 280-320 °C 사이이고, polyene의 분해반응일 경우에는 440-460 °C 사이임을 알 수 있다.

#### 3-2. 생성물의 수율

PVC의 열분해 반응으로부터 얻을 수 있는 생성물은 HCl, 오일, 가스, char 등이 있다. HCl의 양은 중화적정법으로 정량한 결과이며 회수된 오일의 양은 두 개의 회수병으로부터 응축시켜 회수된 양을 합한 값이다. 또한 잔류 char의 양은 열분해 실험전·후의 반응기 cell 무게 변화를 이용하여 측정하였다. 가스의 양은 실험적으로 측정하기가 매우 어려우므로 전체 시료량에서 염화수소의 발생량, 오일 및 잔류 char 등을 제외한 양으로 가정하였다.

##### 3-2-1. 가열속도의 영향

Fig. 3은 체류시간이 11 sec인 조건에서 가열속도의 변화에 따른 PVC의 열분해 생성물 분포를 나타낸 그림이다. HCl의 발생량은 가열속도와는 무관하게 시료무게의 55.5-56.5% 정도였으며 시료 중의 염소

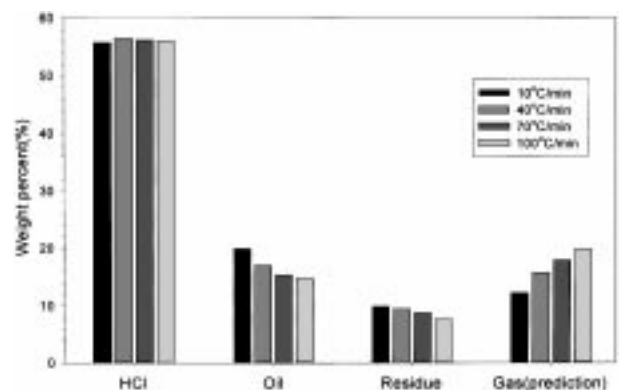


Fig. 3. The effect of heating rates upon the product distribution from pyrolysis of PVC [Residence time: 11 sec].

분율이 53.7%인 것을 고려할 때 거의 전량이 HCl로 회수된 것으로 생각된다. 가열속도가 증가함에 따라 오일과 char 모두 발생량이 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 Fig. 3으로부터 알 수 있듯이 가열속도가 증가함에 따라 오일의 수율은 감소하고 가스의 수율은 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 분해속도의 차에 의한 결과로 해석된다. 즉 가열속도가 크다는 것은 분해속도가 크다는 것을 의미하며 분해속도가 클 경우 polyene 사슬이 전체적으로 짧게 분해되기 때문에 오일의 수율이 감소하고 가스의 수율이 증가하는 것으로 판단된다. 또한 char의 수율이 가열속도에 따라 변하는 것은 수소 이동 반응(hydrogen transfer reaction)에 기인하는 것으로 3-3절에서 설명하였다.

### 3-2-2. 체류시간의 영향

Fig. 4는 가열속도가 각각 10 °C/min 및 100 °C/min인 조건에서 체류시간에 따른 열분해 생성물 분포를 보인 그림이다. 그림으로부터 HCl과 char의 발생량은 체류시간에 무관하게 거의 일정하였으며 체류시간이 길수록 오일의 수율이 높고 가스의 수율이 감소하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 오일의 수율이 증가되었다는 것은 기상에서 재분해 반응보다는 Diels-Alder 반응과 같은 중합반응이 일어났다는 것을 의미한다. 중합반응이 일어나기 위해서는 이중 결합이 많은 기상 생성물이 있어야 하므로 발생하는 가스 성분에는 에틸렌, 부타디엔과 같은 알켄 화합물이 많을 것으로 생각된다. 또한 Fig. 4로부터 오일의 증가량은 가열속도가 10 °C/min일 경우 19.9%에서 22.1%로 2.2%가 증가된 반면, 가열속도가 100 °C/min일 경우 14.7%에서 17.8%로 3.1%가 증가되었다. 그 이유는 가열속도가 클 경우 가스 생성물이 많아져서 재중합되는 가스성분의 양 또한 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

### 3-3. 생성오일의 정성 및 정량 분석

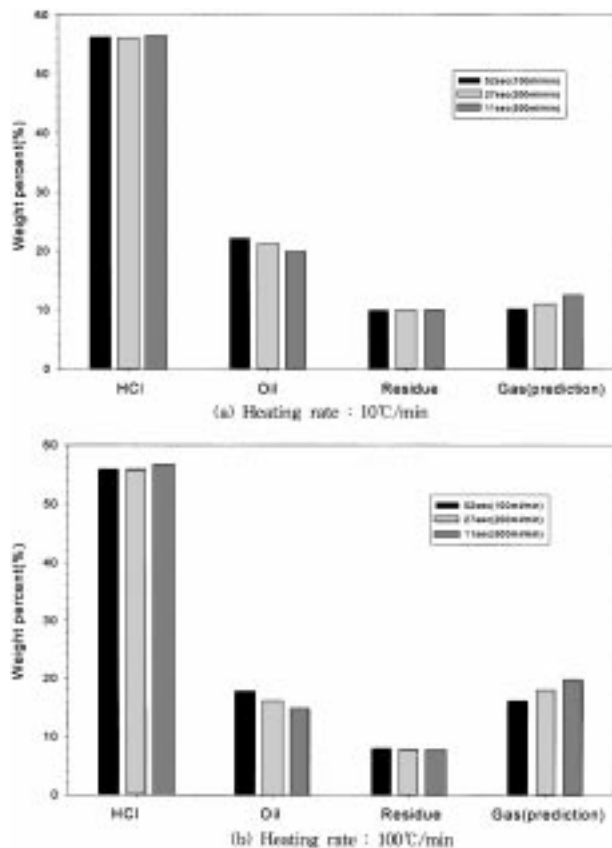


Fig. 4. The effect of residence time upon the product distribution from pyrolysis of PVC.

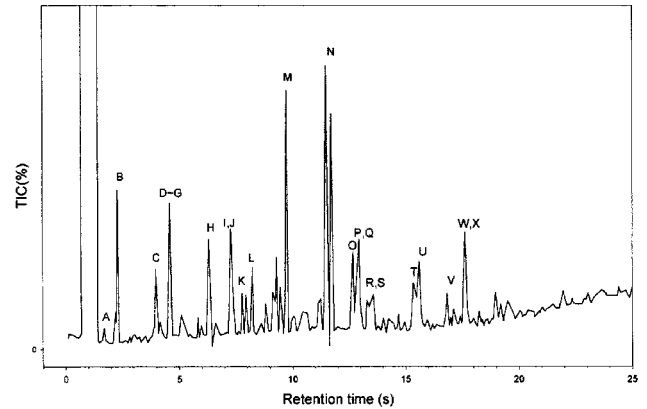


Fig. 5. GC-MS spectrum of pyrolytic oil at 10 °C/min [Residence time : 11 sec].

A: Benzene	B: Toluene
C: Ethyl benzene	D: p-Xylene
E: Styrene	F: m-Xylene
G: o-Xylene	H: Methyl ethyl benzene
I: Indane	J: Indene
K: Butyl benzene	L: Methyl propyl benzene
M: Naphthalene	N: Methyl naphthalene
O: Biphenyl	P: Ethyl naphthalene
Q: Diphenyl methane	R: Dimethyl naphthalene
S: Ethenyl naphthalene	T: Fluorene
U: Methyl biphenyl	V: Methyl fluorene
W: Phenanthrene	X: Anthracene

GC-MS 및 FT-IR을 이용하여 생성오일의 정성 및 정량분석을 수행하였다. 본 연구에서 수행한 정성 및 정량분석의 결과를 가열속도가 10 °C/min인 경우의 열분해 생성오일에 대한 GC-MS chromatogram을 대상으로 하여 Fig. 5에 대표적으로 나타내었다. Fig. 5로부터 알 수 있듯이 열분해로부터 생성되는 오일은 모두가 방향족 화합물이며 알칸이나 알켄과 같은 직선구조의 화합물은 존재하지 않았다. 따라서 연료유로서 사용되기 위해서는 직선구조의 탄화수소가 많이 포함되어 있어야만 완전 연소가 쉽게 일어나며 발열량도 커지므로 PVC의 열분해로부터 생성되는 오일은 연료유로서의 사용은 적절하지 못할 것으로 판단되며 다른 화학공업의 원료로서의 이용이 보다 효과적일 것으로 사료된다. 이러한 PVC의 열분해 생성오일이 대부분 방향족 화합물인 이유는 알칸이나 알켄화합물의 탄소와 수소의 비는 1:2이나 발생하는 오일은 탄소와 수소의 비가 거의 1:1인 polyene으로부터 생성되며 적은 양의 수소로 많은 양의 탄화수소가 생성되기 위해서는 탄소와 수소의 비가 적은 방향족 화합물로 되어야만 하기 때문인 것으로 판단된다.

#### 3-3-1. 가열속도의 영향

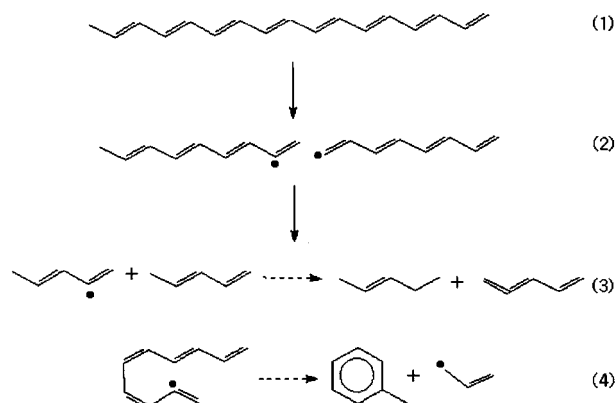
가열속도에 따른 열분해 오일의 정량분석 결과는 Table 4에 나타내었다. PVC 열분해의 생성오일 중 가장 많은 양이 포함되어 있는 것은 모든 경우에 나프탈렌이었으며 가열속도가 커짐에 따라 나프탈렌에 대한 선택도도 증가하여 100 °C/min일 경우에 나프탈렌은 약 35.1%였다. Table 4를 보면 가열속도가 커짐에 따라 나프탈렌 이하의 경질분이 보다 많아짐을 알 수 있다. 경질분이 많아지는 이유는 가열속도가 커짐에 따라 기체 생성량이 늘고 오일 생성량이 감소되는 것과 동일한 이유로 polyene이 보다 짧게 분해되기 때문일 것으로 생각된다. 김 등[3]도 가열속도가 클수록 경질분의 함유량이 높아진다는 결과를 발표한 바 있다. 따라서 오일은 중질분의 오일보다 경질분의 오일을 많이 함유할수록 활용 가능성이 높아지므로 가열속도를 빠르게 하여 열분해하는 것이 효과적인 것으로 판단된다. 또한 BTX의

**Table 4. Quantitative analysis of pyrolytic oil at various heating rates**  
[Residence time: 11 sec]

Material		10 °C/min	40 °C/min	70 °C/min	100 °C/min
Light oil	BTX	7.4	10.1	10.0	10.7
	Alkane benzene	13.4	11.7	7.7	6.7
	Alkene benzene	5.3	8.9	9.8	11.6
	Indane	3.9	4.7	3.1	2.4
	Indene	1.5	3.5	7.2	9.1
Subtotal		31.5	38.9	37.8	40.5
Heavy oil	Naphtalene	22.2	25.6	28.0	35.1
	Biphenyl	7.5	5.6	6.8	5.3
	Others	38.8	29.9	27.4	19.1
	Subtotal	68.5	61.1	62.2	59.5

분율도 가열속도가 커짐에 따라 3.0%이상 증가하였다. 또한 Table 4에서 알 수 있는 또 다른 현상 중의 하나는 가열속도가 커짐에 따라 알칸벤젠이나 indane 등의 화합물 보다 알켄벤젠이나 indene 등 이중결합이 많이 포함되어 있는 화합물의 양이 증가되고 있는 것이다. 그 이유는 가열속도가 커짐에 따라 분해속도도 커져 급격한 분해 반응이 일어나면 수소이동반응(hydrogen transfer reaction)이 일어나지 못하고 바로 분해되어 버리기 때문으로 생각되며, 또한 가열속도가 커질수록 잔류물의 양이 감소하는 것도 분해되는 탄화수소 중에 이중결합을 많이 갖고 있기 때문인 것으로 판단된다.

이상으로부터 결과로부터 PVC의 polyene 열분해 반응에 대한 가열 속도의 영향을 정리하면 다음과 같다.



위에서 반응 (2)는 (1)과 같은 polyene에 열이 가해질 때 일어나는 라디칼 생성 반응이며 이때 반응 (2)와 같은 conjugate된 구조에서는  $\pi$ 전자가 자유롭게 이동할 수 있기 때문에 라디칼의 위치도 자유롭게 이동하면서 반응을 할 수 있게 된다. 반응 (3)은 수소 이동 반응(hydrogen transfer reaction)으로 라디칼이 어떤 다른 고분자 사슬에 있는 수소를 공격해서 수소가 이동하는 반응이다. 따라서 수소를 받아들이는 사슬, 즉 라디칼이 존재하는 사슬은 알칸 부분화합물이 생기고 수소를 빼앗기는 사슬은 이중결합이 양쪽으로 존재하는 탄소가 생기게 된다. 이중결합이 양쪽으로 존재하는 탄소는 수소가 없고 이중결합의 결합력도 강해서 결국에는 고정탄소로 남아 열분해 반응 후에 잔류하게 된다. 또한 반응 (4)는 방향족 화합물로 분해되는 반응을 나타낸다. 만일 가열속도가 빠르다면 polyene사슬 전구간에서 동시에 분해 반응이 일어나서 짧은 사슬이 많이 생성되고 따라서 가스의 분율이 많아지게 되며 오일 중에는 경질분이 많이 포함되게 된다. 또한 분해속도가 빠르기 때문에 반응 (3)과 같은 수소 이동 반응이 상대적으로

**Table 5. Quantitative analysis of pyrolytic oil at various residence time**

Material		10 °C/min		100 °C/min	
		11 sec	27 sec	11 sec	27 sec
Light oil	BTX	7.4	8.2	10.6	13.5
	Alkane benzene	13.4	13.4	6.7	9.0
	Alkene benzene	5.3	5.4	11.6	11.7
	Indane	3.9	4.1	2.5	3.8
	Indene	1.5	1.3	9.1	5.2
Subtotal		31.5	32.4	40.5	43.2
Heavy oil	Naphtalene	22.2	21.0	35.1	29.4
	Biphenyl	7.5	6.7	5.3	5.7
	Other aromatics	38.8	39.9	19.1	21.7
Subtotal		68.5	67.6	59.5	56.8

로 덜 발생되므로 오일 중에는 알칸으로 치환된 방향족 화합물보다는 알켄으로 치환된 방향족 화합물이 많아지게 되고 잔류물의 양 또한 감소하는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 생성물의 수율에 있어서 가열속도가 증가함에 따라 잔류 char의 양이 감소하는 실험결과와 일치하는 결과이기도 하다.

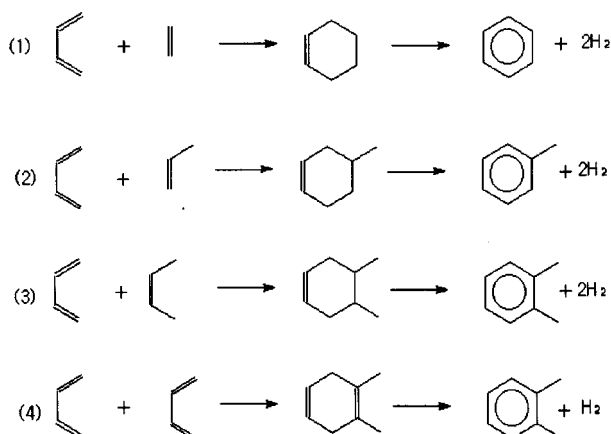
### 3-3-2. 체류시간의 영향

Table 5는 가열속도가 10°C/min과 100°C/min인 경우 체류시간에 따른 생성물의 정량분포를 총량을 기준으로 하여 나타낸 표이다. Table 5를 보면 생성오일에 대한 체류시간의 영향이 크게 나타나지 않음을 알 수 있다. 다만 BTX의 분율이 체류시간이 길어짐에 따라 0.8%정도 증가하였으며 나프탈렌 이하의 경질분의 함유량은 1.0%정도 증가하였다. 또한 나프탈렌류의 양이 1.2%정도 감소한 대신 기타 생성물의 양이 1.5%정도 증가한 것을 보여주고 있다. 가열속도가 10°C/min일 경우에 생성물의 분포가 체류시간의 변화에 크게 차이가 나지 않는 것은 낮은 가열속도에서는 기체의 발생 정도가 작아서 재증합 반응도 많이 발생되지 않기 때문으로 생각된다. 또한 Table 5로부터 가열속도가 100°C/min일 경우에는 발생하는 기체 생성물의 양이 증가함으로 체류시간의 변화가 반응물의 분포에 크게 영향을 주었으며 그 중에서도 BTX의 경우 약 3.0%가 증가하였음을 알 수 있다. Table 6은 PVC 열분해로부터 생성되는 BTX 성분에 대한 체류시간의 영향을 살펴보기 위하여 가열속도가 10°C/min과 100°C/min인 경우 체류시간에 따른 BTX 생성물의 구성성분을 생성물의 총량을 기준으로 하여 나타낸 것이다. Table 6으로부터 BTX 중에서도 벤젠과 톨루엔의 증가세가 아주 뚜렷하게 나타났음을 알 수 있다. 그런데 xylene 중에서는 유독 o-xylene만이 증가하고 나머지의 양은 증가하지 않은 것을 볼 수 있다. 그 이유는 다음과 같은 Diels-Alder 반응으로 설명될 수 있을 것으로 판단된다. (1)반응과 (2)반응은 부타디엔과 에틸렌, 부타디엔과 프로필렌에 의한 벤젠과 톨루엔의 생성반응을 나타낸 것이며 (3)과 (4)는 부타디엔과 부틸렌, 부타디엔과 부타디엔과의 반응에 의해 o-xylene의 생성반응을 나타낸다. 이와 같은 반응으로부터 어떤 알켄을 가지고도 m-xylene과 p-xylene이 생성되지 않음을 알 수 있다. 그러므로 체류시간의 증가에 의한 BTX의 생성은 나프탈렌이상의 물

**Table 6. Quantitative analysis of BTX product at various residence time**

Material	10 °C/min		100 °C/min	
	11 sec	27 sec	11 sec	27 sec
Benzene	0.3	0.3	0.9	2.2
Toluene	2.8	3.3	4.1	5.5
p-Xylene	1.1	1.2	1.6	1.3
m-Xylene	1.0	0.8	1.2	0.9
o-Xylene	2.2	2.6	2.8	3.6

질이 재분해되어 생성된 것이라기 보다는 기체 생성물인 부타디엔 이하의 알켄들에 의한 Diels-Alder 반응에 의한 것으로 판단되며 체류시간이 길어질수록 10 °C/min일 경우나 100 °C/min일 경우 모두 경질분의 양이 증가되는데 이것 또한 기체분자의 재중합 반응에 의한 것으로 생각된다. 그리고 체류시간의 증가에 따른 오일양의 증가도 이런 Diels-Alder반응에 기인한 것으로 판단된다. 또한 체류시간의 변화에 의해 변화된 물질로는 나프탈렌류가 있는데 이는 나프탈렌류와 기체의 알켄이 반응하여 다른 나프탈렌류, 즉 프로필 나프탈렌, 부틸 나프탈렌 등으로 전환된 것으로 생각되며 이로 인하여 기타 물질이 증가된 것으로 생각된다. 그러나 이에 대한 명확한 확인을 위해서는 보다 많은 실험을 통하여 확인되어야 할 것으로 판단된다. 이와 같이 체류시간의 증가는 오일의 수율을 증가시키기도 하지만 유용한 물질인 BTX의 증가에도 상당한 영향을 미치므로 PVC의 열분해 반응에서는 체류시간을 길게 하는 것이 효과적인 것으로 판단된다.



### 3-3-3. 생성오일의 FT-IR분석

Fig. 6은 열분해 생성오일의 FT-IR 스펙트럼이다. 가열속도의 변화에 따라 FT-IR 스펙트럼의 변화가 거의 없는 것으로 보아 가열속도에 따른 생성오일의 성분 변화는 거의 없는 것으로 판단된다. 생성오일의 FT-IR 스펙트럼으로부터 2,900 cm<sup>-1</sup>과 1,500 cm<sup>-1</sup> 그리고 750 cm<sup>-1</sup>부근에서 3개의 큰 band가 보임을 알 수 있다. 2,900 cm<sup>-1</sup>부근에서 보여지는 band는 모든 탄화수소 화합물에서 나타나는 band로 탄소와 수소 사이의 결합을 나타내는 band이며 3,030 cm<sup>-1</sup>에서 split이 보이는 것으로 보아 탄소와 수소 사이에 이중결합을 갖고 있는 탄화수소 화합물이 존재함을 알 수 있다. 또한 1,500 cm<sup>-1</sup>과 1,600 cm<sup>-1</sup>에서 보여지는 band는 벤젠고리에 의해 나타나는 band이며 벤젠고리에 수소대신 알칸이나 알켄이 치환된 경우에 나타나는 750 cm<sup>-1</sup>부근의 band가 존재하는 것으로 보아 여러 종류의 벤젠 화합물이 존재함을 알 수 있다. 그밖에 2,000-2,500 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 band가 없는 것으로 보아 삼중결합을 갖고 있는 물질은 없으며, 1,500-2,000 cm<sup>-1</sup>에서 약간의 band가 보여지므로 알켄 화합물이 존재할 것으로 생각된다. 이와 같이 생성오일의 FT-IR 스펙트럼 분석으로부터 PVC의 열분해 생성오일에는 방향족 화합물이나 방향족 화합물에 알칸이나 알켄이 치환되어 있는 물질이 포함되어 있으며 삼중 결합을 갖고 있는 물질은 존재하지 않을 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

PVC의 열분해 실험으로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 가열속도가 감소할수록 polyene이 라디칼로 끊어지는 사슬의 길

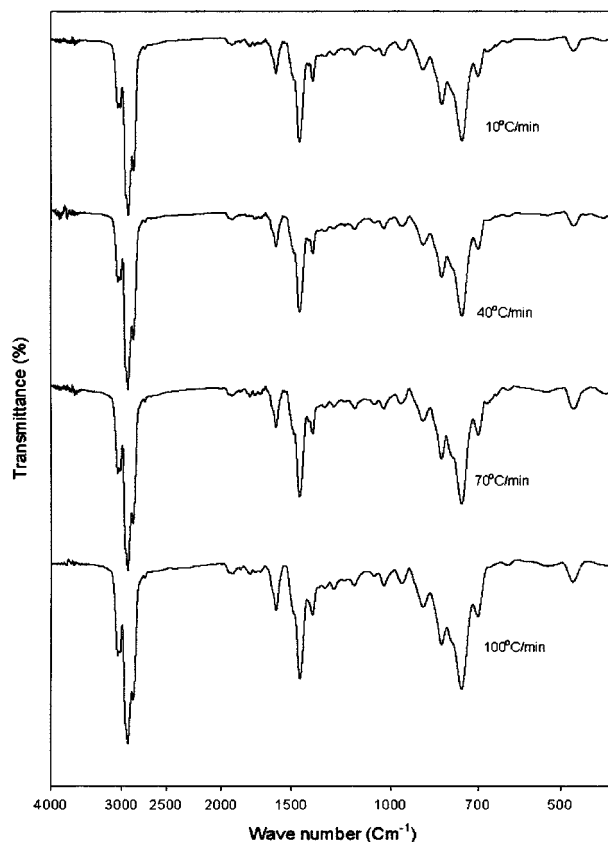


Fig. 6. FT-IR spectrum of pyrolytic oil at various heating rates.

이가 길어져 생성오일의 수율과 중질분의 양이 증가함을 확인할 수 있었으며 또한 가열속도가 증가할수록 생성오일의 수율은 감소하였으나 오일의 성분에는 경질분의 함유량이 높아지고 BTX의 함유량도 증가하여 양질의 오일을 회수할 수 있었다. 따라서 오일 회수측면에서 볼 때 적절한 열분해 가열속도의 선택이 필요할 것으로 판단된다.

(2) 체류시간이 증가할수록 기상 물질의 재중합 반응에 의하여 오일 수율이 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 가열속도가 낮을 경우 체류시간에 따른 생성물의 분포에는 큰 영향이 없었으나 가열속도가 높을 경우 체류시간이 증가함에 따라 BTX를 포함한 경질분의 수율이 상당히 증가함을 확인할 수 있었다. 따라서 열분해 체류시간을 증가시킬수록 오일 회수측면에서 유리할 것으로 판단된다.

(3) 오일의 구성 성분은 거의 대부분이 방향족 화합물이므로 연료유 보다는 화학공업의 원료로서 사용하는 것이 좋을 것으로 생각되며 또한 오일 중에는 나프탈렌이나 메틸나프탈렌, 에틸나프탈렌 등 나프탈렌 유도체들이 가장 많이 함유되어 있음을 확인할 수 있었다.

(4) 가열속도가 증가할수록 발생가스의 수율은 증가하였으나 잔류 char의 발생량은 감소하였으며 HCl의 발생량은 가열속도의 변화에 무관함을 확인할 수 있었다. 또한 체류시간이 증가할수록 발생가스의 수율은 감소하였으나 HCl 및 char는 체류시간에 무관하게 거의 일정함을 확인할 수 있었다.

## 참고문헌

1. Woo, S. I.: MS Thesis, KAIST, Korea(1975).
2. Ghim, Y. S., Cho, S. H. and Son, J.-E.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 261(1992).
3. Ghim, Y. S., Cho, S. H. and Son, J.-E.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**,

- 393(1992).
4. Buekens, A. G. and Schoeters, J. G.: *Conservation & Recycling*, **9**, 253(1986).
5. Cheremisinoff, P. N. and Morresi, A. C.: "Energy from Solid Wastes," Marcel Dekker, New York, NY(1976).
6. Barton, A. F. M.: "Resource Recovery and Recycling," Wiley-Interscience, New York, NY(1979).
7. Leidner, J.: "Plastics Waste. Recovery of Economic Value," Marcel Dekker, New York, NY(1981).
8. Kaminsky, W. and Sinn, H.: *American Chemical Society Symposium Series*, **130**, 423(1980).
9. Vesilind, P. A. and Rimer, A. Z.: "Unit Operation in Resource Recovery Engineering," Prentice-Hall, Inc.(1981).
10. Bouvier, J. M., Charbel, F. and Gelus, M.: *Resour. Conserv.*, **15**, 205(1987).
11. Ghim, Y. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 133(1992).
12. Jimenez, A., Berenguer, V., Lopez, J. and Vilaplana, J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2041(1996).
13. Beltran, M. and Marcilla, A.: *Polymer Degradation and Stability*, **55**, 73(1997).
14. Chung, I. J. and Hong, M. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **23**, 281(1985).
15. Tamura, S., Murakami, K. and Kuwazoe, H. J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1122(1987).
16. Stromberg, R. R., Straus, S. and Achhammer, B. G.: *J. Polym. Sci.*, **35**, 355(1959).