

자동차용 플라스틱 HCPP(High Crystalline Polypropylene)의 열분해 특성 연구: PA(Polyamide) 및 ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene)의 혼합에 따른 오일 내 질소 함량에 대한 영향

김형진¹⁾ · 김종수²⁾ · 천승규³⁾ · 정수화⁴⁾*

A Study on Properties of Automotive Plastics HCPP (High Crystalline Polypropylene): The Influence of PA (Polyamide) and ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) Addition on the Nitrogen Content in Oil

Hyeong-Jin Kim¹⁾ · Jong-Su Kim²⁾ · Seung-Kyu Chun³⁾ · Soo-Hwa Jeong⁴⁾*

Received 21 November 2024 Revised 23 December 2024 Accepted 2 January 2025 Published online 17 January 2025

ABSTRACT In this study, we investigated the properties of the pyrolysis products of highly crystalline polypropylene, a commonly used automotive material, and mixed plastics containing polyamide (PA) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS). All the pyrolysis experiments were performed using a fixed-bed pyrolysis system designed for controlled temperature conditions. The components and heteroatom contents of the oils were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry and elemental analysis. Based on the elemental analysis, calibration curves for the nitrogen content in oils were plotted, and guidelines for using steam-cracking criteria were proposed. The ratios of PA and ABS satisfied the steam-cracking criteria when the PA and ABS contents were 2 wt.% or less and 0.5 wt.% or less, respectively. Through elemental analysis using Dulong's formula, we also calculated the higher heating value of the pyrolysis oils. Based on these findings, the potential use of mixed pyrolysis oils in petrochemical processes was explored.

Key words Automotive plastics(자동차용 플라스틱), Pyrolysis(열분해), Steam cracker(스팀크래커), HCPP(고결정성 폴리프로필렌), PA(폴리아마이드)

1) Student Researcher, Department of low-carbon emission control R&D, Korea Institute of Industrial Technology

2) Researcher, Department of low-carbon emission control R&D, Korea Institute of Industrial Technology

3) Professor, Department of energy chemical engineering, Seoul National University of Science and Technology

4) Senior Researcher, Department of low-carbon emission control R&D, Korea Institute of Industrial Technology

*Corresponding author: pysoo80@kitech.re.kr

Tel: +82-41-589-8666

Fax: +82-41-589-8323

1. 서론

자동차에는 평균적으로 150 kg의 플라스틱이 사용되고 있으며 이는 자동차 한 대의 10-15%에 해당하는 양이다. Patil *et al.* (2017)이 자동차용 플라스틱에 관한 연구한 결과에 따르면, 자동차에 사용되는 플라스틱은 주로 인테리어 자재로 활용이 된다고 밝혔으며 플라스틱의 성분은 PP (Polypropylene), PVC(Polyvinyl Chloride), ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene), PET(Polyethylene Terephthalate) 등이 구성된다고 보고하였다.^[1] 또한 그들은 범퍼, 외부 인테리어, 시트, 그리고 엔진 등 다양한 자동차 부품들에도 플라스틱이 사용된다고 보고하였다. 글로벌 자동차용 플라스틱 시장은 2023년 3천만 달러로 매년 5.6%씩 증가하는 경향을 보이고 있다.^[2] 글로벌 자동차 시장이 확장됨에 따라, 수명이 다한 자동차(ELVs, End of Life Vehicles)의 배출량도 함께 증가하고 있다.^[3,4] 최근 강화된 환경규제로 매년 증가하는 폐 자동차 처리에 대한 문제가 제기되고 있다.^[5] 최근까지도 폐 자동차의 처리는 소각, 매립과 같은 방식으로 진행되어져 왔으며 이는 다이옥신과 같은 맹독성 물질과 환경호르몬 배출 등의 환경적 문제를 야기한다.^[6] 따라서 높아진 환경적 관심과 더불어 열분해와 같은 다른 대안에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.^[7,8] 열분해는 폐 자동차 중 플라스틱들을 선별하여 실험을 진행하고 부산물로 열분해 오일, 촉, 가스를 얻을 수 있다. 각 부산물들은 연료로서 활용이 가능하며 반응 후 남은 고체상 물질에서 금속 회수도 가능하다는 장점이 있다.^[9]

자동차용 플라스틱 중 PP는 자동차 내 플라스틱 사용량 중 32%를 차지하며 가장 많이 쓰이는 고분자이다.^[10] 일반적으로 자동차용 PP는 주로 PE(Polyethylene)와 혼합한 탄성중합체 Impact PP를 사용하며, 일반 PP에 비하여 충격강도를 향상 시킨 고분자이다.^[11] 최근에는 충격강도와 내열성이 더 향상된 HCPP를 사용하는 추세이다.^[12] HCPP는 PP와 PE의 공중합체로 Isotactic PP에 PE를 가교하여 만든 사슬형 고분자이다.^[13] HCPP는 향상된 내열성 및 충격강도 덕분에 자동차 외장재, 특히 범퍼 등에 많이 쓰인다.^[14] 한편으로는 강한 내열성을 가지고 있어, 열분해에 관한 연구가 활발히 이루어지는 않은 상태이다. ABS 고분자는 내구성이 강한 열가소성 수지로 자동차 바퀴 덮개나 계기판 등

에 주로 쓰인다.^[15] ABS는 폴리부타다이엔(Polybutadiene)에 아크릴로니트릴(Acrylonitrile)과 스타이렌(Styrene)을 혼합한 공중합체이다.^[16] ABS 열분해에 관한 연구는 활발히 이루어졌으며, 주로 촉매를 이용하여 오일 내 질소를 제거하는 방식의 실험을 진행하였다. Brebu *et al.* (2002)은 SA4/iron oxide 촉매를 사용하여 ABS를 450°C에서 열분해를 진행하였고 오일 내 질소 비율이 17.5에서 1.7 wt.%로 감소하는 효과를 얻었다고 보고하였다.^[17] PA(Polyamide)는 나일론 6 혹은 나일론 6.6으로 잘 알려져 있으며, 자동차 기어나 베어링에 자주 쓰이는 물질이다.^[18] PA 열분해에 관한 연구 또한 많이 이루어져 있으며, 주로 촉매를 사용하거나 높은 온도 조건을 사용하는 실험이 많이 보고돼 있다. Bockhorn *et al.* (1999)이 연구한 결과에 따르면, 구형 반응기에서 KOH 및 NaOH를 촉매로 활용하여 PA 300 g을 열분해 하였다.^[19] Pannase *et al.* (2020)은 회전식 반응기에서 100 g의 PA를 475-650°C 온도 범위에서 열분해를 진행하였다.^[20]

본 연구에서는 고정층 반응기에서 신재 HCPP를 460-550°C 반응온도 범위에서 열분해를 진행하였다. 이후 HCPP에 자동차용 플라스틱으로 많이 사용되는 PA 및 ABS를 첨가하여 각 플라스틱 함량에 따른 오일 내 질소함량 변화를 살펴보았다. 혼합 열분해 실험은 HCPP 단일 열분해 실험에서 가장 높은 오일 수율을 보였던 온도 조건으로 HCPP와 신재 PA 및 ABS를 각각 혼합하여 실험을 진행하였다. PA 및 ABS 혼합 비율에 따라 오일 내 질소 함량의 변화를 원소 분석을 통하여 살펴보았으며 결과를 직선 그래프를 통하여 나타내었다. 열분해 오일이 나프타 크래커 공정(Naphtha Cracking Center, NCC)에 활용되는 데 필요한 오일 내 이종 원소 함유량 기준을 제시하고, PA 그리고 ABS 혼합 비율 한계치를 살펴보았다. 본 연구의 가이드 라인을 토대로 실제 폐 자동차 혼합 플라스틱에서의 열분해 활용을 기대하였다.

2. 실험방법

2.1 시료의 특성

본 실험에서는 신재 플라스틱을 활용하여 열분해 실험을

진행하였다. 신재 플라스틱 원료는 국내 기업들로부터 공급받았다. HCPP 원료는 SK 지오센트릭, PA 원료는 코오롱 플라스틱, 그리고 ABS 원료는 LG 화학으로부터 제공받았다. 원료들은 모두 펠릿 형태로, 크기는 5 mm 간격으로 제작되었다. HCPP의 공업분석 결과 시료 내 휘발분의 비율이 99.9 wt.%로 구성성분 중 대부분을 차지하였다. 원소 분석 결과 탄소가 86.1 wt.%로 주를 이루었으며 질소 함량은 0.06 wt.%로 검출되었다. PA의 공업분석 결과 휘발분의 비율이 HCPP와 마찬가지로 99.9 wt.%로 관찰되었다. 원소 분석 결과 탄소가 64.7 그리고 질소가 11.6 wt.%로 측정되었다. ABS의 경우 공업분석 결과 휘발분의 비율이 HCPP 및 PA와 마찬가지로 99.9 wt.%로 나타났다. 원소 분석 결과 질소 함량이 5.1 wt.%로 검출되었다. 자세한 신재 시료들의 특성을 Table 1에 나타내었다. 신재 시료들의 금속 분석 결과 ABS에서 망간이 27,518 ppm으로 가장 높은 수치로 검출되었으며 이는 ABS 시료에 포함된 첨가제 이산화망간의 영향 때문으로 판단된다.

2.2 고정층 열분해 시스템

본 실험에서 사용한 열분해 장치는 회분식 고정층 반응기, 오일 회수 시스템, 그리고 가스 배출 시스템으로 구성되어 있다. 자세한 열분해 시스템의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 생성되는 열분해 증기의 순환을 원활히 하기 위해 운반 가스로 질소를 사용하였다. 고정층 열분해 반응기는 내부 직경이 108 mm이고 높이가 640 mm이며, 전기

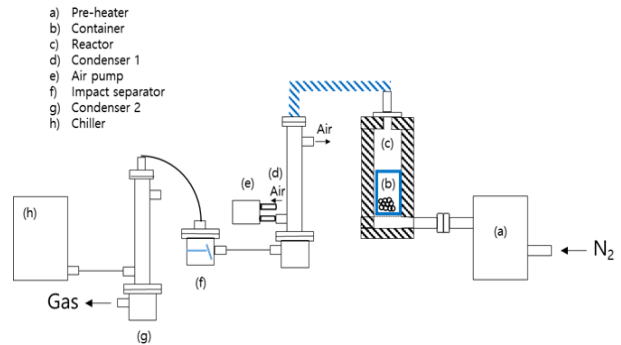


Fig. 1. Schematic diagram of a fixed-bed pyrolysis system

히터를 통해 외부에서 가열하는 방식이다.

오일 회수 시스템에는 에탄올을 냉매로 사용하는 냉각기와 공냉 방식의 냉각기가 각각 하나씩 설치되어 있으며, 비점이 높은 오일을 회수하기 위해 충격 분리기를 추가로 장착하였다. 냉각기를 지난 잔류 열분해 가스는 포집용기(1 L, Tedlar® gas sampling bag)를 이용해 가스를 포집한 뒤 분젠 버너를 통해 연소하여 배출하였다.

2.3 반응 조건

2.3.1 신재 시료 단일 열분해 실험

반응 조건에 대한 상세한 설명은 Table 2에 나타내었다. HCPP 단일 열분해 실험은 반응온도를 변수로 하여 최대 열분해 오일의 수율 조건을 알아보고자 하였다. 다른 종류의 자동차용 플라스틱 열분해 특성을 알아보기 위해 신재 PA 및 ABS도 열분해 실험을 진행하였다. PA 및 ABS의 단

Table 1. Main properties of the feedstocks

Proximate analysis ^{ar} (wt.%)				Ultimate analysis ^c (wt.%)			
	HCPP	PA	ABS		HCPP	PA	ABS
Volatile matter	> 99.9	> 99.9	99.9	C	87.4	64.7	86.4
Fixed Carbon ^b	< 0.1	< 0.1	0.11	H	12.3	10.3	8.5
Ash	< 0.1	< 0.1	< 0.1	N	< 0.01	11.6	5.1
Moisture	< 0.1	0.42	0.37	S	0	0.01	0.05
				O ^b	0.3	13.4	0
Metal Contents (ppm)							
	HCPP	PA	ABS		HCPP	PA	ABS
Ca	30.4	0	3.3	P	30.1	46.7	54.7
Fe	17.1	13.7	14.4	Si	353.2	469.2	1368.7
K	0	0	154.4	Mn	0.3	0.4	27518.2

^{ar} as received basis, ^b by difference, ^c dry ash free basis

일 열분해 실험은 HCPP 단일 열분해 실험에서 관찰되었던 최대 열분해 오일 수율 조건인 반응온도 480°C로 실험을 진행하였다. 모든 실험 조건에서 회분식 고정층 반응기에 투입된 시료량은 150 g 으로 설정하였으며 반응온도에 도달 후, 반응시간 2시간으로 실험하였다. 운반 가스는 질소로 설정되었으며 2 L/min 속도로 공급되었다. 실험 전 시스템 내 무산소 상태를 유지하기 위하여 약 30분 동안 2 NL/min의 유량으로 질소 가스를 투입하였다. 에탄올을 냉매로 사용한 냉각기의 온도는 영하 8°C로 유지되었으며 공기를 냉매로 사용한 냉각기의 온도는 상온으로 유지되었다.

2.3.2 신재 시료 혼합 열분해 실험

PA와 ABS 같은 질소 원자 포함 고분자의 혼합에 따른 HCPP 열분해 오일 특성을 알아보기로 신재 시료 혼합 열분해 실험을 진행하였다. 반응조건에 대한 상세한 설명을 Table 2에 나타내었다. PA 및 ABS의 최대 혼합 비율은 각각 30 wt.% 그리고 10 wt.%이며, 다르게 설정하였다. PA의 혼합비율은 선형 그래프를 그렸을 때, 최대 혼합비율이 10 wt.%일 경우 혼합비율에 따른 오일 내 질소 함량의 변화 경향이 일정하지 않아 혼합비율 30 wt.%의 결과를 포함하였다. 반면 ABS의 혼합 열분해 실험은 최대 혼합비율이 10 wt.%에서부터 실험하였을 때, 오일 내 질소 함량의 변화 경향이 일정하여 최대 혼합비율을 10 wt.%로 설정하였다. 혼합비율에 따른 오일 내 질소 함량과 원료 내 질소 함량의 상관성을 비교하기 위해, 혼합비율에 대한 혼합원료 내 질소 함량

을 분석하였다. 혼합비율에 따른 혼합원료 내 질소 함량은 원소분석 결과를 기준으로 다음과 같은 계산식으로 계산하였다.

$$(N_{HCPP} * R_{HCPP}) / 100 + (N_p * R_p) / 100 \tag{1}$$

N은 단일 원료의 질소 함량을 의미하며, R은 혼합비율을 의미한다. p는 PA 및 ABS를 의미한다. 두 혼합실험은 혼합 비율만 변수로 두어 진행하였고, 온도와 투입량 같은 다른 변수들은 동일하게 유지하였다.

2.4 원료 및 생성물 분석

원료 HCPP, PA, 그리고 ABS의 특성을 알아보기 위하여 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis, TGA), 금속 분석, 원소 분석, 공업 분석을 진행하였다. 열중량 분석은 원료의 열적 거동을 관찰하기 위하여 진행하였으며 열중량 분석기(4000, Perkinelmer Instruments)를 사용하여 분석하였다. 30 부터 900°C 온도 범위까지 원료들의 열분해 거동을 살펴보았다. 운반 가스로 질소를 사용하였으며, 각 시료별 중량 손실이 많이 일어나는 온도를 관찰하기 위해 TG 결과를 미분하여 DTG(Derivative Thermogravimetry)를 확인하였다. HCPP만의 독특한 특징을 확인하기 위하여 시차주사열량측정법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)을 진행하였다. DSC는 원료의 녹는점 및 어는점을 측정하기 위하여 분석하였으며, 분석 장비(Q20, TA Instruments)를 통하여 분석하였다. 분석 조건은 질소를 기준가스로 설정

Table 2. Experimental conditions

Parameters	HCPP				PA	ABS	HCPP : PA (wt.%,wt.%)					HCPP : ABS (wt.%,wt.%)			
	1	2	3	4			5	6	7	8	9	10	11	12	13
Runs	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Ratio	-	-	-	-	-	-	98:2	97:3	95:5	90:10	70:30	99,5:0,5	99,2:0,8	98,6:1,4	90:10
Nitrogen content (wt.%)	-	-	-	-	11,6	5,1	0,24	0,36	0,59	1,17	3,49	0,04	0,05	0,08	0,52
Reaction Temperature (°C)	460	480	510	550	480										
Weight	150 g														
Reaction time	2 hr														
Flow rate (NL/min)	2														
Carrier gas	Nitrogen														

하였으며, 2.5 mg의 샘플을 온도 범위 350°C까지 승온 속도 10°C/min로 2번의 가열과 냉각을 시행하였다. 열분해 생성물들은 GC-MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, 5975C, Agilent Instruments), 원소 분석, 그리고 GC-TCD/FID(Gas Chromatography-Thermal Conductivity/Flame Ionization Detector, Clarus 690, Perkinelmer Instruments)를 이용하여 분석하였다. GC-MS 및 원소 분석은 열분해 오일의 성분을 관찰하기 위해, 그리고 GC-TCD/FID는 생성 가스의 성분을 관찰하기 위하여 사용되었다. GC-TCD/FID는 모세관 컬럼으로 각각 Carboxen 1000 (15 ft × 1/8-inch Stainless Steel), HP-AL/KCL(50 m × 0.32 mm I.d., 8 μm Film Thickness)을 사용하였으며, 아르곤 가스를 사용하여 분석 가스를 운반시켜 주었다. 원료 및 생성물의 원소 분석과 금속 분석은 각각 원소 분석기(Flash EA 1112 series, CE Instruments)와 유도 결합형 플라즈마 발광 분석기(ICPE-9000, Shimadzu)를 사용하여 분석하였다. 원소 분석은 ASTM D5291-21 방식을 기준으로 분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TG 분석 결과

신재 시료들의 온도에 따른 분해 거동을 보고자 열중량 분석을 진행하였다. 원료 HCPP의 열중량 분석은 승온 속도를 10 그리고 30°C/min으로 다르게 하여 측정하였다(Fig. 2 참조). 승온 속도가 10°C/min인 TG 그래프에서는 약 300°C

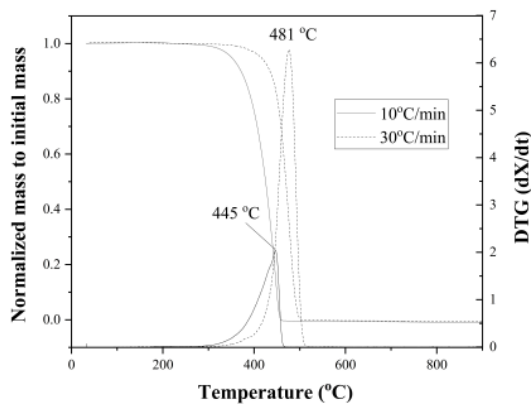


Fig. 2. TG and DTG curves of HCPP

이후부터 중량감소가 시작되는 것을 볼 수 있으며, DTG 그래프를 그렸을 때 445°C에서 가장 큰 중량 손실이 일어나는 것을 확인하였다. 반면 승온 속도가 30°C/min인 TG 그래프에서는 약 380°C 이후부터 중량감소가 나타나며 481°C에서 가장 큰 중량 손실이 있었다. 이는 Pannase *et al.* (2020)이 연구한 결과에 따르면, 승온 속도가 증가할수록 중기의 머무름 시간이 특정 온도에서 짧아지고, 이에 따라 분해 온도가 증가하여 휘발이 일어나는 구간이 오른쪽 이동하는 현상이 일어난다고 보고하였다.^[20] 일반적인 PP는 Jung *et al.* (2010)이 연구한 결과에 따르면, 승온 속도 10°C/min인 TG 그래프에서 약 350°C부터 중량감소가 시작되며 430°C에서 가장 큰 중량 손실을 보였다.^[21] 일반 PP와 비교하여 보았을 때, HCPP의 열분해 시작 온도가 약 10에서 20°C 더 높은 것을 확인해 볼 수 있다. 이는 HCPP가 일반 PP에 비해 고결정성 고분자인 점에 기인한 것으로 사료 된다. 원료 PA 그리고 ABS는 승온 속도를 30°C/min으로 설정하여 측

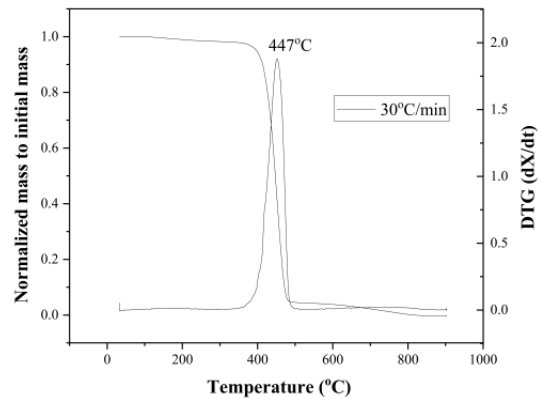


Fig. 3. TG and DTG curves of PA

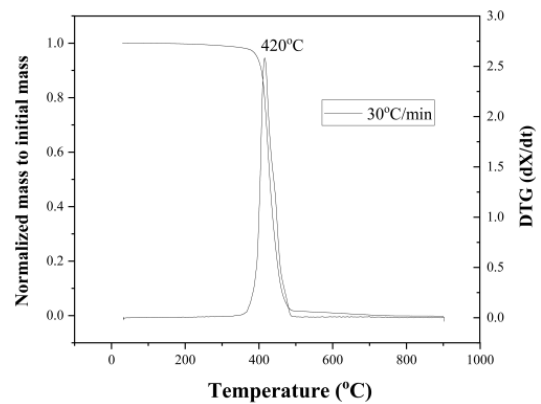


Fig. 4. TG and DTG curves of ABS

정하였으며 TG 및 DTG 그래프를 각각 Fig. 3 그리고 4에 나타내었다. PA의 경우 TG 그래프에서 약 370°C부터 중량 감소가 시작되며, 447°C에서 가장 큰 중량 손실을 보였다. 같은 승온 속도의 HCPP와 비교하였을 때, 분해 온도가 380°C였던 것에 비해 분해 온도가 감소하였고 481°C였던 DTG 그래프의 온도도 447°C로 감소하였다.

ABS의 경우, 약 330°C부터 중량감소가 시작되며 420°C에서 가장 큰 중량 손실을 보였다. 같은 승온 속도 조건의 HCPP와 비교하였을 때, PA와 마찬가지로 중량감소의 시작 온도와 가장 큰 중량 손실 때의 온도가 감소하였다. 원료들의 TG 및 DTG를 종합하여 보면, HCPP의 열분해 시작 온도가 가장 높고 다음으로 PA, 마지막으로 ABS의 순이었다. 결과를 통하여 같은 열분해 온도 조건에서는 ABS가 가장 열분해가 많이 일어날 것으로 판단된다.

3.2 DSC 분석 결과

신재 HCPP 원료의 독특한 물리적 특성을 알아보기 위하여 DSC 분석을 진행하였고 결과를 Fig. 5에 나타내었다. DSC 분석 결과 2차 가열(2nd Heating)에서 시료의 녹는점이 163°C로 나타났으며, 냉각 후에 나타나는 피크가 두 개의 갈라짐 형태로 나타나는 것이 확인되었다. 이는 Saikrishnan *et al.*(2020)이 연구한 일반 신재 PP, 재가공된 PP, LDPE, 재가공된 LDPE, 그리고 PP/LDPE 혼합물의 DSC 분석 결과에 따르면, 일반 신재 PP의 녹는점이 160°C, 그리고 LDPE의 녹는점이 110°C에서 관찰되는 것으로 확인된다.^[22] 또한 PP/LDPE 혼합물의 경우, 냉각 시에 100 및 120°C에서 두

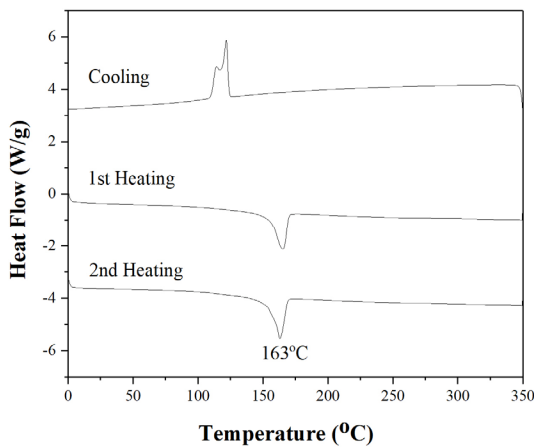


Fig. 5. DSC curves of virgin HCPP

개의 피크로 갈라지는 현상이 나타난다고 보고하였다. HCPP의 경우, PP/PE 혼합물로 고 결정화된 공중합체이기 때문에 냉각 피크에서 보이는 두 개의 갈라짐 현상이 Sainiwetha *et al.*(2020)이 연구한 결과에 부합하는 것으로 사료 된다.

3.3 열분해 생성물의 매스 밸런스

HCPP 단일 열분해 실험 후 생성된 열분해 오일, 가스, 그리고 최악의 매스 밸런스를 Fig. 6에 나타내었다.

열분해 오일의 수율은 오일 회수 시스템에서 냉각기 1과 2 그리고 충격 분리기의 무게를 실험 전후로 측정된 뒤 무게의 차이를 투입된 원료의 무게로 나누어 계산하였다. HCPP 단일 열분해 오일의 수율은 Run 2에서 73 wt.%로 가장 큰 수치를 보였으며 온도가 증가할수록 오일의 수율이 감소하였다. 이는 열분해 온도가 높아질수록 열분해 반응에서 생긴 열분해 증기가 이차 분해(Secondary Cracking)으로 인해 탄소 수가 더 적은 탄화수소로 분해됨에 따라 가스의 수율이 증가하고 오일의 수율은 감소하기 때문이다.^[23] 최악의 원료 내의 회재 성분이 거의 존재하지 않기 때문에, 모든 실험에서 최악의 회수율이 약 0.05 wt.%로 나타나 사실상 회수가 이루어지지 않은 것으로 판단된다. PA 및 ABS의 단일 열분해 실험은 HCPP 단일 열분해 Run 2의 조건으로 진행되었으며 열분해 오일의 수율은 각각 72 및 88 wt.%로 관찰되었다. HCPP에 PA와 ABS 혼합 열분해의 경우, PA와 ABS 모두 혼합 비율에 따른 오일 수율의 변화는 1-2 wt.%로 크지 않았다. 따라서 PA와 ABS 모두 Run 2의 오일 수율을 HCPP 단일 열분해 오일 수율과 비교하여 Fig. 7

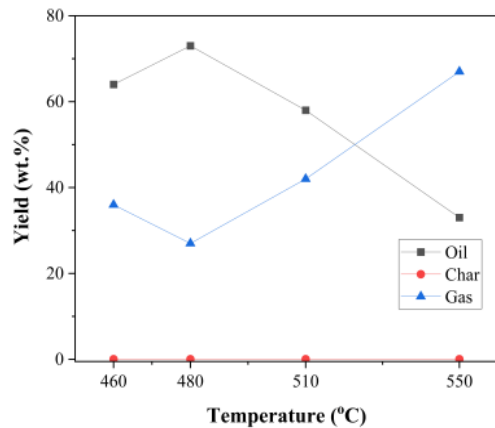


Fig. 6. Mass balance of HCPP pyrolysis product

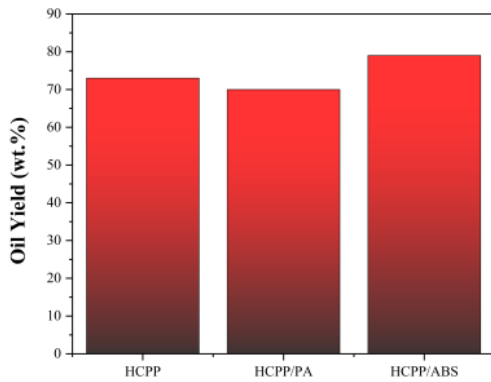


Fig. 7. Oil Yield analysis of HCPP and HCPP/PA, HCPP/ABS Mixtures

에 나타내었다. PA는 HCPP 오일 수율과 차이가 나지 않았으며, ABS의 경우 혼합될수록 오일 수율이 증가하는 경향이 존재하였다.

3.4 오일의 특성

생성된 HCPP, PA, 그리고 ABS 열분해 오일은 GC-MS를 통하여 분석하였고 분석 결과를 Table 3에 나타내었다.

결팍값은 분석 HCPP 열분해 오일은 가장 높은 오일 수율을 보였던 Run 2의 분석 결과만 나타내었다. HCPP 열분해 오일 내에는 지방족 화합물이 35.3 area.% 만큼 포함되어 있었다. 지방족 화합물로는 2,4-dimethyl-1-heptene의 비율이 15.4 area.%의 값을 보이며 수치가 가장 높은 것으로 관측되었다. Bortoluzzi *et al.*(2008)이 Isotactic Polypropylene의 열적 분해 메커니즘을 연구한 결과에 따르면 2,4-Dimethyl-1-heptene은 PP의 탄소-탄소 결합이 Random Scission에 의해 분자 내 수소 전환(Intramolecular Hydrogen Transfer) 과정으로 형성된다고 보고하였다.^[24] 산소를 포함한 화합물은 60.6 area.%로 HCPP 열분해 오일 내 가장 많은 비율을 차지하였다. 이는 원료 자체에 포함되어 있는 산화물에 기인된 것으로 사료된다. ICP-OES 분석 결과로 유추하여 볼 때, HCPP를 합성하는 과정에서 탈크(Talc)와 같은 첨가제가 포함되었을 것으로 판단된다. 플루오린(F)로 구성된 화합물의 비율은 4.0 area.%로 구성 성분은 Hexatriacontyl Pentafluoropropionate로 확인되었다. 플루오린 화합물 또한 첨가제의 일종에서 기인한 것으로 판단된다. PA 열분해 오일에서 지방족 화합물은 포함

Table 3. Main compounds of pyrolysis oil

Compounds (area %)	HCPP	PA	ABS
Aliphatics (sum)	35,3	-	1,3
2,4-Dimethyl-1-heptene	15,5	-	-
Tetra propylene	6,3	-	-
2-Methyl-octadecyne	2,9	-	-
Pentacyclo[8,2 1,1(4,7),0(2,9),0(3,8)]tetradeca-5,11-diene	-	-	0,7
Others	10,6	-	0,6
Aromatics (sum)	-	-	65,9
Styrene	-	-	25,7
(1-methylethenyl)-Benzene	-	-	7,1
Ethylbenzene	-	-	5,2
Toluene	-	-	4,1
Others	-	-	23,8
O-compounds (sum)	60,6	32,7	0,5
2-Hexyl-1-decanol	16	-	-
2-Hexyl-1-Dodecanol	5,3	-	-
Octacosanol	4,7	-	-
Ethyl-2-oxocyclopentanecarboxylate	-	13,1	-
Cyclopentanone	-	4,3	-
1-phenyl-,endo-Bicyclo[4.1.0]heptan-2-ol	-	-	0,2
Others	34,6	15,3	0,3
N-compounds	-	67,2	32,5
1,8-Diazacyclotetradecane-2,8-dione	-	11,3	-
1-Hexanamine	-	11,1	-
Hex-5-enylamine	-	6,7	-
Caprolactam	-	5,9	-
Benzenebutanenitrile	-	-	10,9
(5E)-5-Benzyldiene-1-phenylspiro[2.4]heptane	-	-	3,4
3-Phenyl-2-pentenenitrile	-	-	2,7
Others	-	32,2	15,5
F-compounds	4,0	-	-
Hexatriacontyl pentafluoropropionate	4,0	-	-
Others	-	-	-
Unknown compounds	0,1	0,1	0,1

되어 있지 않았으며, 질소 화합물이 주를 이루었다. 질소를 포함한 화합물 내에는 1,8-Diazacyclotetradecane-2,8-dione이 11.3 area.%로 가장 높은 비율을 차지하였다. 다

음으로 1-Hexanamine이 11.1 area.%로 높은 비율을 차지하였다. 이는 Coralli *et al.*(2022)이 PA와 PET를 열분해한 결과에 따르면, PA의 열분해로 2차 크래킹 반응이 일어나면서 아민과 아마이드 그룹이 형성된다고 보고하였다.^[25] 산소를 포함한 화합물의 함량은 32.7 area.%로 나타났으며, 이중 가장 많은 함량을 나타내고 있는 화합물은 Ethyl-2-oxocyclopentanecarboxylate로 검출되었다. 카복실산은 PA의 열분해에서 다음과 같은 반응식 (2)으로 형성되는 것으로 알려져있다.^[26]



ABS의 열분해 오일 내에는 지방족 화합물이 1.3 area.%로 구성되어 있었으며, 방향족 화합물이 65.9 area.%로 주를 이루었다. 방향족 화합물 내에는 Styrene의 비율이 25.7 area.%로 가장 높았으며 이는 ABS에 포함된 Styrene에 기인한 것으로 판단된다. Jung *et al.*(2012)이 ABS와 HIPS의 열분해를 연구한 결과에 따르면, Benzylic 라디칼 형성과 함께 Styrene이 형성된다고 보고하였다.^[27] 산소 화합물은 거의 나타나지 않았으며, 질소 화합물이 32.5 area.%로 방향족 화합물 다음으로 높게 나타나었다. 그중 크로마토그래피 상으로 가장 높게 나타나는 피크는 Benzenobutanenitrile로 이는 Munteanu *et al.*(2013)이 연구한 결과에 따르면, Acrylonitrile과 Styrene의 반응으로 기인한다고 알려져 있다.^[28] HCPP, PA, 그리고 ABS 열분해 오일 들의 원소 분석 결과를 Table 4에 나타내었다. 질소 원자 함유량은 HCPP 열분해 오일에서 0.1 wt.%, PA에서 9.1 wt.%, 그리고 ABS에서 4.8 wt.% 만큼 관찰되었다. PA와 ABS는 원료 성분 내에 포함되어있는 질소에 기인한 것으로 판단된다. 산소 원자 함유량은 HCPP 열분해에서 1.2 wt.% 만큼 검출되었으며, 이는 고분자 중합 시에 포함된 탈크와 같은 첨가제 성분에 기인한 것으로 판단된다. PA 열분해 오일에서는 9.5 wt.% 만큼 검출되었으며, 이는 아마이드(Amide) 구조 내에 포함된 산소 원자에 기인한 것으로 판단된다. ABS 열분해 오일에서는 0.5 wt.%로 구조 내에 산소 원자가 포함되어 있지 않아 거의 검출되지 않았다. 원소 분석 결과를 토대로 Dulong 식을 이용하여 발열량을 계산하였다.^[29] 발열량은 HCPP 오일이 가장 높았으며 산소 원자가

Table 4. Elemental analysis of pyrolysis oil

Ultimate analysis (wt.%)	HCPP	PA	ABS
C	84.8	71.1	85.8
H	13.9	10.3	8.8
N	0.1	9.1	4.8
S	0.02	0.02	0.02
O ^a	1.2	9.5	0.5
Calorific value (MJ/kg)	46.4	21.9	41.4

a: by difference

많이 포함된 PA의 발열량은 21.9 MJ/kg로 HCPP 그리고 ABS에 비교하여 상대적으로 낮은 값을 보였다.

3.5 혼합 열분해의 오일 내 질소 함량

생성된 열분해 오일이 석유 화학 공정 품질기준에 적합한 지 확인하기 위하여 Kusenber *et al.*(2022)이 연구한 결과를 바탕으로 열분해 오일의 품질을 평가하여 보았다.^[30] 그들은 열분해 오일 내 이중 원소의 함유 농도의 한계점을 산업 목적으로 이용되는 스팀 크래커(Steam Crackers) 기준으로 제시하였다. 그들에 따르면, 질소 함유량의 한계점을 0.2 wt.%로 제한하였다. HCPP 열분해 오일은 질소와 같은 이중 원소 화합물이 포함되어 있지 않으므로 PA와 ABS를 혼합하여 오일 내 질소 함량 한계점을 확인하고자 하였다. 각 고분자의 혼합 비율에 따른 HCPP 열분해 오일 내 원소 분석 결과를 Table 5에 나타내었다.

질소 함량은 PA와 ABS 각각 Run 7 그리고 12에서 스팀 크래커 기준을 만족하였으며, PA는 혼합 비율이 3 wt.% 이상부터, ABS는 0.8 wt.% 이상일 때, 기준의 한계치를 초과하였다. PA 및 ABS 혼합 비율에 따른 HCPP 열분해

Table 5. Ultimate analysis of HCPP pyrolysis oil mixed with PA/ABS

Ultimate analysis (wt.%)	Mixed PA (with HCPP)					Mixed ABS (with HCPP)				
	Runs	7	8	9	10	11	12	13	14	15
C		85.6	83.8	80.6	82.8	83.8	83.1	83.9	84.9	85.6
H		13.8	14.3	13.6	13.2	13.2	13.6	14.7	14.6	14.1
N		0.09	0.22	0.24	0.39	0.81	0.03	0.23	0.24	1.48

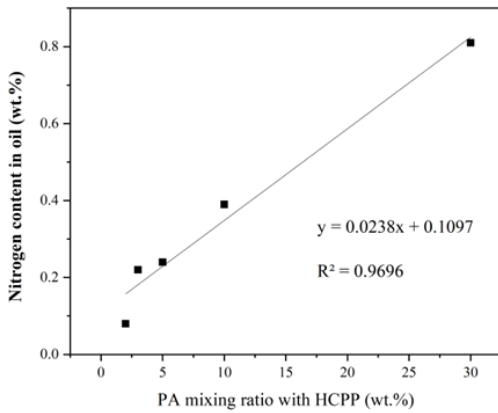


Fig. 8. Nitrogen contents in HCPP oil mixed with PA

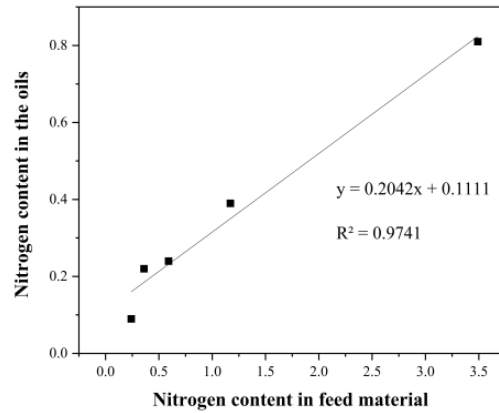


Fig. 10. Correlation of nitrogen content between oil and feed material based on PA blending

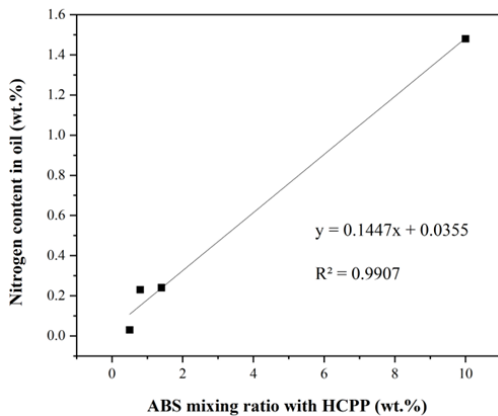


Fig. 9. Nitrogen contents in HCPP oil mixed with ABS

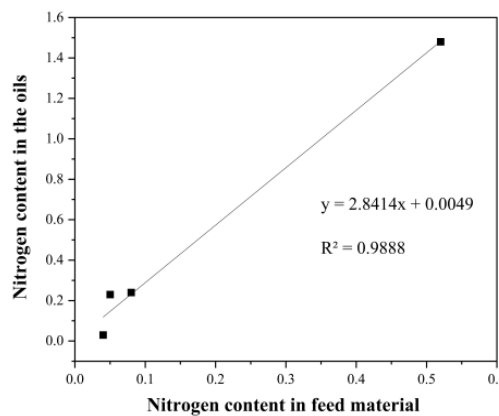


Fig. 11. Correlation of nitrogen content between oil and feed material based on ABS blending

오일 내 질소 함량을 검정 곡선으로 그렸으며 결과를 각각 Fig. 8 및 9에 나타내었다. PA 그래프와 ABS 그래프의 추세선 등식을 (3)~(4)에 나타내었다. PA보다 ABS가 각각 HCPP에 같은 비율로 혼합 시에, 오일 내 질소 함량이 더 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, PA 보다 ABS의 검정 곡선이 더 신뢰성 있는 값을 나타내었다.

$$Y = 0.0238X + 0.1097 \quad (R^2 = 0.9696) \quad (3)$$

$$Y = 0.1447X + 0.0355 \quad (R^2 = 0.9907) \quad (4)$$

추가적으로, Table 2와 5의 결과를 바탕으로, 혼합비율에 대한 원료 내 질소함량과 오일 내 질소함량의 상관관계를 살펴보았다. PA와 ABS 각각의 혼합비율에 따라 원료 내 질소함량과 오일 내 질소함량의 상관관계를 나타낸 그

래프를 각각 Fig. 10과 11에 나타내었다.

PA를 HCPP에 혼합 시 원료 내 질소함량에 따른 오일 내 질소함량 변화는 일정하게 변화 하였다. 열분해 오일 내 질소함량은 Run 8과 9 기준으로 원료 내 질소함량 대비 약 50% 감소된 값을 보였다. Fig. 6과 비교하여 보았을 때, 선형 그래프의 R^2 값은 유사한 값을 보였다. 이는, 원료 내 질소함량에 따라 오일 내 질소함량의 변화가 일정하게 변화함을 의미하는 점이라 판단된다.

ABS의 혼합비율에 따른 원료 내 질소함량의 변화와 오일 내 질소함량 변화를 살펴보면, Run 12, 13, 14, 그리고 15에서의 원료 내 질소함량은 0.04, 0.05, 0.08, 그리고 0.52 wt.%이고 오일 내 질소함량은 0.03, 0.23, 0.24, 그리고 1.48 wt.%로 검출되었다. 열분해 되는 과정에서 암모니아 등의 가스로 배출되어 오일 내 질소함량이 감소하였

을 것으로 판단된다. PA 혼합 시와 비교하여 볼 때, 원료 내 질소함량이 유사한 구간은 Run 9와 Run 15로, 각각 0.59 와 0.52 wt.%이다. Run 9와 Run 15의 오일 내 질소 함량은 각각 0.24 와 1.48 wt.%로 차이를 보였다. 이는 PA 와 ABS 각각 아마이드 그룹, 그리고 나이트릴 그룹의 구조 적 차이에서 기인된 것으로 판단되며, 질소원자가 연결된 결합이 분해되는 온도의 차이로 판단된다. TGA 결과에서 ABS의 분해 시작온도가 330°C로 PA 분해 시작온도 370°C 인 것에 비해 더 낮은 것으로 보아, 반응온도 480°C에서 ABS의 나이트릴 그룹이 더 분해가 잘 일어난 것으로 사료 된다.

3.6 가스의 특성

열분해 후 생성된 가스의 구성 성분을 확인하기 위하여 GC-TCD 및 FID를 통하여 분석한 결과를 Table 6에 나타 내었다. 신재 시료 HCPP, PA, 그리고 ABS의 단일 열분해 생성 가스를 분석하였다. HCPP의 경우 Run 2의 결과만 나타내었다. HCPP의 주요 가스 성분은 프로판 그리고 프 로펜과 같은 탄소 수 3개의 탄화수소 화합물이었다. 이는 원료 성분 내에 주로 포함된 PP의 분해 반응으로 기인한 것 으로 판단된다. PA의 경우, 기타(Others)의 비율이 19.6 wt.%로 대부분이었으며, C₃, 그리고 C₄의 가스 형태로 존 재하였다. 이는 Salinas *et al.* (2016)이 연구한 결과에 따르 면, PA의 분해 반응으로 생성되는 Acrylonitrile(분자식: C₃H₃N)에 의한 것으로 보고하였다.^[31] ABS의 경우, Ethene 의 비율이 22.1 wt.%로 가장 높았으며 이는 구성성분 중 Butadiene의 분해 반응에 의한 것으로 판단된다.

Table 6. Gas composition of the experiments

Compounds (wt.%)	HCPP	PA	ABS
Hydrogen	0.2	-	0.1
Carbon dioxide	-	-	1.1
Methane	1.5	0.9	3.4
Ethane	2.2	-	0.7
Ethene	1.6	0.3	22.1
Propane	48.1	-	0.4
Propene	13.6	0.4	3.5
Others	7.2	19.7	8.1

4. 결론

자동차용 소재로 주로 사용되는 플라스틱인 HCPP의 열 분해 부산물들의 기초 특성을 연구하였다. 반응온도 460°C 에서 550°C의 범위에서 진행하였고 480°C에서 열분해 오일 의 수율이 가장 높은 것으로 관찰되었다. 부가적으로 차량 용 소재인 PA와 ABS의 열분해를 480°C 온도에서 진행하였 다. HCPP, PA, 그리고 ABS의 열분해 오일들의 GC-MS 분석을 한 결과, HCPP 오일에서는 2, 4-Dimethyl-1-heptene가 가장 많았으며, PA 오일에서는 카복실산 화합 물인 Ethyl-2-oxocyclopentanecarboxylate가 가장 많았 다. ABS 오일의 경우에는 원료 성분에 포함 되어있는 Styrene 의 비율이 가장 큰 것으로 나타났다. 스팀 크래커 공정에 투입되기 위한 열분해 오일 내 질소 함량을 측정하기 위해 HCPP에 질소 포함 고분자인 PA 및 ABS를 혼합하였다. 스팀 크래커 기준 질소 함량 한계치 0.2 wt.%를 만족시키는 혼합 비율은 PA, ABS 각각 3, 그리고 0.8 wt.%였다. 원료 내 질소함량의 변화에 따른 오일 내 질소함량의 변화는 PA 보다 ABS가 혼합되었을 때 크게 나타났다. 가스 분석 결과 HCPP 열분해 생성 가스는 PP의 분해 반응으로 생성되는 Propene 가스가, PA는 C₃ 가스, 그리고 ABS는 Ethene 가 스가 주를 이루었다.

감사의 글

본 연구는 환경부와 한국환경산업기술원의 연구개발 과 제인 “노후된 의료폐기물 전용소각장 고효율화 기술개발” (NO.2021003350010)과 기획재정부(Ministry of Economy and Finance) 재원으로 한국생산기술연구원(KITECH) 내 부 연구로 수행한 연구결과입니다(EO250002). 이에 감사 의 뜻을 전합니다.

References

- [1] Patil, A., Patel, A., and Purohit, R., 2017, “An overview of polymeric materials for automotive applications”, Materials

- Today: Proceedings, **4**(2), 3807-3815.
- [2] Grand View Research Inc., 2024, "Automotive plastics market size, share & trends analysis report by product (ABS, PP, PU, PVC, PE, PC, PMMA, PA), by process (Injection molding, Blow molding, Thermoforming), by application, by regions, and segment forecasts, 2024 – 2030", Bulk chemicals, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/automotive-plastics-market#>.
- [3] D'Adamo, I., Gastaldi, M., and Rosa, P., 2020, "Recycling of end-of-life vehicles: Assessing trends and performances in Europe", Technol. Forecast. Soc. Change, **152**, 119887.
- [4] Vermeulen, I., Caneghem, J.V., Block, C., Baeyens, J., and Vandecasteele, C., 2011, "Automotive shredder residue (ASR): Reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorisation", J. Hazard. Mater., **190**(1-3), 8-27.
- [5] Sakai, S., Yoshida, H., Hiratsuka, J., Vandecasteele, C., Kholmeyer, R., Rotter, V.S., Passarini, F., Santini, A., Peeler, M., Li, J., and *et al.*, 2014, "An international comparative study of end-of-life vehicle (ELV) recycling systems", J. Mater Cycles Waste Manag., **16**, 1-20.
- [6] Fonseca, A.S., Nunes, M.I., Matos, M.A., and Gomes A.P., 2013, "Environmental impacts of end-of-life vehicles' management: recovery versus elimination", Int J Life Cycle Assess, **18**, 1374-1385.
- [7] Seo, D., Choi, Y., Lim, J., and Han, O., 2023, "Fire and explosion hazards and safety management measures of waste plastic-to-pyrolysis oil conversion process", New. Renew. Energy, **19**(3), 22-33.
- [8] Zhou, F., Lim, M.K., He, Y., Lin, Y., and Chen, S., 2019, "End-of-life vehicle (ELV) recycling management: Improving performance using an ISM approach", J. Clean. Prod., **228**, 231-243.
- [9] Evangelopoulos, P., Sophonrat, N., Jilvero, H., and Yang, W., 2018, "Investigation on the low-temperature pyrolysis of automotive shredder residue (ASR) for energy recovery and metal recycling", Waste Mang., **76**, 507-515.
- [10] Begum, S.A., Rane AV., and Kanny, K., 2020, "Chapter 20 - Applications of compatibilized polymer blends in automobile industry", Compatibilization of Polymer Blends, 563-593.
- [11] Moritomi, S., Watanabe, T., and Kanzaki, S., 2010, "Polypropylene compounds for automotive applications", Sumitomo Chemical Co., Ltd, 2010-1, https://www.sumitomo-chem.co.jp/english/rd/report/files/docs/01_2010-1e.pdf.
- [12] Swamy, R.S., Venkatesh, V., and Ravi K.N., 2014, "Polypropylene capacitors with high crystalline segmented offer increased energy density", International Journal of Innovation and Scientific Research, **11**(1), 37-40.
- [13] Kahouli, A., Lavallee, O.G., Rain, P., Lesaint, O., Guillermin, C., and Lupin, J., 2015, "Dielectric features of two grades of bi-oriented isotactic polypropylene", Inc. J. Appl. Polym. Sci., **132**(28), 42224.
- [14] Satoh, A., Mori, K., and Tamamushi, M., 1988, "Development of high crystallinity polypropylene for automotive use", SAE Technical Paper, **880336**, 20.
- [15] Wötzel, K., Wirth, R., and Flake, M., 2000, "Life cycle studies on hemp fibre reinforced components and ABS for automotive parts", Macromol. Chem. Eng., **272**(1), 121-127.
- [16] Kulich, D.M., Gagger, S.K., Lowry, V., and Stephin, R., 2003, "Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Polymers", Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., **1**, 442-456.
- [17] Brebu, M., Uddin M.A., Muto, A., Sakata, Y., and Vasile, C., 2002, "The role of temperature program and catalytic system on the quality of acrylonitrile-butadiene-styrene degradation oil", J. Anal. Appl. Pyrolysis, **63**(1), 43-57.
- [18] Kondo, M.Y., Montagna, L.S., de Melo Morgado, G.F., de Castilho, A.L.G., dos Santos Batista, L.A.P., Botelho, E.C., Costa, M.L., Passador, F.R., Rezende, M.C., and Ribeiro, M.V., 2022, "Recent advances in the use of Polyamide-based materials for the automotive industry", Polímeros, **32**(2).
- [19] Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., and Weichmann, J., 1999, "Kinetic study on the non-catalysed and catalysed degradation of polyamide 6 with isothermal and dynamic methods", Thermochim. Acta, **337**(1-2), 97-110.
- [20] Pannase, A.M., Singh, R.K., Ruj, B., and Gupta, P., 2020, "Decomposition of polyamide via slow pyrolysis: Effect of heating rate and operating temperature on product yield

- and composition”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **151**, 104886.
- [21] Jung, S., Cho, M., Kang, B., and Kim, J., 2010, “Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor”, *Fuel Process. Technol.*, **91**(3), 277-284.
- [22] Saikrishnan, S., Jubinville, D., Tzoganakis, C., and Mekonnen, T.H., 2020, “Thermo-mechanical degradation of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) blends exposed to simulated recycling”, *Polym. Degrad. Stab.*, **182**, 109390.
- [23] Siramard, S., Zhan, J., Han, Z., Xu, S., Mašek, O., and Xu, G., 2018, “Secondary cracking of volatile and its avoidance in infrared-heating pyrolysis reactor”, *Carbon Resources Conversion*, **1**(3), 202-208.
- [24] Bortoluzzi, J.H., Cristiano, R., Gallardo, H.A., Carasek, E., and Soldi, V., 2008, “Use of the SPME-GC-MS technique to study the thermal degradation of isotactic polypropylene: Effects of temperature and reaction time, and analysis of the reaction mechanism”, *e-polymers*, **18**(1), 018.
- [25] Coralli, I., Giorgi, V., Vassura, I., Rombolà, A.G., and Fabbri, D., 2022, “Secondary reactions in the analysis of microplastics by analytical pyrolysis”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **161**, 105377.
- [26] Zakharyan, E.M., and Maksimov, A.L., 2022, “Pyrolysis of polyamide-containing materials. Process features and composition of reaction products”, *Russ. J. Appl. Chem.*, **95**, 895-928.
- [27] Jung, S., Kim, S., and Kim, J., 2012, “Thermal degradation of acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) containing flame retardants using a fluidized bed reactor: The effects of Ca-based additives on halogen removal”, *Fuel Processing Technology*, **96**, 265-270.
- [28] Munteanu, B.S., Brebu, M., and Vasile, C., 2013, “Thermal behaviour of binary and ternary copolymers containing acrylonitrile”, *Polym. Degrad. Stab.*, **98**(9), 1889-1897.
- [29] Hosokai, S., Matsuoka, K., Kuramoto, K., and Suzuki, Y., 2016, “Modification of Dulong's formula to estimate heating value of gas, liquid and solid fuels”, *Fuel Processing Technology*, **152**, 399-405.
- [30] Kusenbergh, M., Eschenbacher, A., Djokic, M.R., Zayoud, A., Ragaert, K., Meesters, S.D., and Van Geem, K.M., 2022, “Opportunities and challenges for the application of post-consumer plastic waste pyrolysis oils as steam cracker feedstocks: To decontaminate or not to decontaminate?”, *Waste Management*, **138**, 83-115.
- [31] Salinas, S.A., Kusch, P., Knupp, G., Steinhaus, J., and Sulthaus, D., 2016, “Characterization and quantification of poly(acrylonitrile-co-1,3-butadiene-co-styrene)/polyamide 6 (ABS/PA6) blends using pyrolysis-gas chromatography (Py-GC) with different detector systems”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **122**, 452-457.