

유동층 촉매 반응기에서 촉매가 폐 Polystyrene의 열분해에 미치는 영향

이찬기 · 김준식* · 송평섭 · 조용준 · 강 용† · 최명재*

충남대학교 화학공학과

*한국화학연구원 화학기술부 환경지원팀

(2002년 2월 2일 접수, 2002년 4월 17일 채택)

Effects of Catalyst on the Pyrolysis of Polystyrene Wastes in a Fluidized Bed Catalytic Reactor

Chan-Gi Lee, Jun-Sik Kim*, Pyung-Seob Song, Yong-Jun Cho, Yong Kang† and Myoung-Jae Choi*

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Advanced Chemical Technology Division, KRICT, Daejeon 305-600, Korea

(Received 2 February 2002; accepted 17 April 2002)

요 약

유동층 촉매 반응기에서 일반용 폴리스티렌(GPPS)과 폐 발포 폴리스티렌(EPWS)을 원료로 하여 단순 열분해 및 촉매를 첨가하여 열분해를 수행하였다. 질소와 모래를 각각 유동화 가스와 증분질로 이용하였고, 촉매로는 Fe₂O₃, BaO, HZSM-5(Si/Al=30)을 사용하였다. 열분해 온도(400-550 °C)와 가스 유속 (0.3-0.6 m/s) 및 촉매 첨가량을 변화시켜 가면서 단순 열분해의 경우와 촉매를 첨가했을 경우의 열분해 결과 생성되는 생성오일과 스티렌 단량체의 수율에 대한 영향을 고찰하였다. 액상 생성물인 오일의 수율은 촉매를 이용한 경우가 단순 열분해의 경우보다 높게 나타났으며, 촉매의 활성은 Fe₂O₃>BaO>HZSM-5(Si/Al=30)>무촉매 순 이었고, 스티렌 단량체의 수율은 Fe₂O₃와 BaO를 첨가한 경우가 높게 나타났으며 제올라이트 산촉매인 HZSM-5(Si/Al=30)에서는 무촉매의 조건과 유사한 결과를 나타내었다. 본 연구의 범위에서 Fe₂O₃가 폐폴리스티렌의 열분해에 가장 적합한 촉매로 나타났으며, 그 첨가량은 온도가 450 °C이고 공기유속이 0.5 m/s인 경우 5 wt%가 가장 적정량으로 사료되었다.

Abstract – Catalytic pyrolysis of polystyrene wastes was investigated in a fluidized-bed catalytic reactor. The feed materials were GPPS(general purpose polystyrene) and EPSW(expanded polystyrene waste). Nitrogen and silica sand were used as a fluidized gas and a bed material, respectively. Powder of Fe₂O₃, BaO or HZSM-5(Si/Al=30) was used as a catalyst. Effects of pyrolysis temperature(400-550 °C), gas velocity(0.3-0.6 m/s) and amount of catalyst(Fe₂O₃) on the yields of oil and styrene monomer were determined, comparing with those in non-catalytic pyrolysis. It was found that the yields of oil as well as styrene monomer in the catalytic pyrolysis reactor were higher than those in the reactor without catalyst. The activity of Fe₂O₃ was higher than that of BaO or HZSM-5, while the BaO was more active than HZSM-5, thus, Fe₂O₃ was the best one within this experimental conditions. The optimum amount of Fe₂O₃ was 5 wt% at 450 °C when the gas velocity was 0.5 m/s.

Key words: Catalytic Pyrolysis, Polystyrene Wastes, Fluidized-Bed Reactor, Oil Recovery, Styrene Monomer Recovery

1. 서 론

플라스틱은 그 사용량이 지속적으로 증가하고 있으나 내구연한이 짧아 단시간에 폐기물로 전환되는 반면 재활용 방법은 미비하여 폐기물의 처리에 상당한 어려움을 겪고 있다. 폐플라스틱 처리에 수반되는 문제로는 매립에 의한 난분해 및 매립장의 지반 불안정화, 소각로에서 부식성 가스와 불완전 연소에 따른 독성의 방향족 탄화수소의 발생 그리고 카드뮴, 납, 수은 등의 중금속 배출로 나타나고 있어 열분해에 의한 처리가 환경적인 측면이나 경제적인 측면에서 두각을 나타내고 있다[1-4].

폐 플라스틱 열분해 기술은 소각이나 매립으로 처리가 용이하지 않은 합성고분자 폐기물의 무공해 처리와 에너지 회수라는 두 가지 과제를 하나의 기술로 해결 한다는 취지로 개발이 진행되어 왔다. 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌은 단량체의 수율이 낮고 주생성물이 소량의 char, hydrocarbon oil 또는 높은 열량의 가스로 알려져 있다[2, 5-6]. 그러나, 폐폴리스티렌이나 스티렌폼은 열분해를 통하여 부가가치가 높은 스티렌 단량체의 회수가 용이하며 그 외 성분은 가솔린 등의 연료유로 사용될 수 있어 다른 종류의 플라스틱 폐기물보다 경제성 확보 측면에서 큰 관심의 대상이 되고 있고 단량체의 회수율을 높이기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 최근에는 오일의 수율과 스티렌 단량체의 선택성을 높이기 위해 촉매 열분해에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있는데 [7-12], SiO₂/Al₂O₃, 제올라이트 같은 산촉매의 경우 cracking이나

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kangyong@hanbat.cnu.ac.kr

hydrogenation으로 인하여 벤젠이나 에틸벤젠이 많이 생성되고 촉매의 수명이 짧다는 단점이 있고, BaO, MgO, CaO같은 염기촉매는 오일의 수율과 스티렌 단량체의 선택성이 다른 촉매에 비해 높은 것으로 알려져 있다[7, 9].

본 연구에서는, 열전달 및 물질전달 효과가 탁월하여 열분해반응이 용이하고 반응기내 온도분포가 균일하여 원하는 생성물의 선택성을 높일 수 있는 유동층 반응기[10-15]를 이용하여 폐폴리스티렌의 열분해를 수행하였으며, 산촉매, 염기촉매 그리고 금속촉매가 폐 발포 폴리스티렌 (EPSW, expanded polystyrene waste)의 열분해 반응에 미치는 영향과 그 특성을 고찰하고자 하였다. 반응기내 반응온도와 유동화 가스 유속 등 운전변수의 변화에 따른 오일과 스티렌 단량체의 수율 및 오일의 조성을 검토하고 폐폴리스티렌의 열분해 특성을 고찰하여 최적의 운전조건을 설정하고자 하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 폐폴리스티렌의 촉매 열분해를 위한 유동층 반응 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 실험 장치는 가스예열장치, 유동층 열분해 반응기, 사이클론, 열교환기, 응축기 그리고 미스트 필터로 구성되어 있다. 유동층 반응기는 기체 분산판

으로부터 생성물 유출구까지 전체 높이가 1.5 m로, 유동층 영역은 공기 분산판으로부터 1 m 높이로 직경이 0.052 m 이었으며, 프리보드 영역은 직경이 0.10 m인 스테인레스 스티판으로 각각 제작하였다. 유동 가스인 질소를 유동층 내부에 균일하게 분산하기 위해 분산판은 perforated plate 형태로 직경이 1.5 mm인 오리피스 19개를 삼각퍼치 법에 의해 균일하게 배치하여 개공율이 1.58%가 되도록 하였다.

반응기에 투입되는 기체의 온도를 제어하기 위하여 가스 예열기를 설치하고 유동층 반응기의 외벽에 4 kW 용량의 히터를 설치하고 세라믹 울로 두께 0.2 m의 단열층을 만들어 PID 온도조절기를 이용하여 반응기 내부의 온도를 제어하였다. 원료는 입경이 3 mm인 일반용 폴리스티렌(GPPS, general purpose polystyrene-BASF Korea Co.)과 발포 폴리스티렌 (EPSW, expanded polystyrene waste)로 EPSW는 발포스티렌(EPS, expanded polystyrene) 폐기물을 250 °C에서 가열 용융 시켜 감용 한 후 평균입경을 1 mm로 파쇄하여 사용하였다. 원료의 투입은 2 중 밸브를 이용하여 공기의 유입이 없도록 하여 20 g씩을 반응기에 공급하였다. 생성물은 유동 가스와 함께 열교환기를 거쳐 응축기에서 액상으로 응축되도록 하였고, 응축기 후단에 충전층으로된 미스트 필터를 설치하여 액상 생성물의 유출을 최소화하도록 하여 오일로 회수하였다. 미응축 가스는 가스미터를 사용하여 유량을 측정하고 가스 포집병에 포집하여 그 성분을 분석하였다. 유동층의 충물질로는 밀도가 2,500 kg/m³ 이고 평균입경이 0.24 mm인 모래를 사용하였으며, 외부로 유출되는 미세입자를 포집하기 위하여 사이클론을 설치하였다.

본 연구에 사용된 촉매로는 BaO(99 wt%), Fe₂O₃ 그리고 HZSM-5(Si/Al=30)를 사용하였는데, 이들 촉매의 물성과 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

촉매 열분해 반응 후 생성 오일의 그 무게를 측정하여 식 (1)에 의해 오일 수율(Y_{oil})을 결정하였다. 생성 오일의 성분 분석은 GC-MS(HP-5890 plus, column : DB-1HT)와 FID 검출기가 장착된 GC(도남 DS6200, column: HP-5)로 분석하였다. GC 분석을 통하여 얻어진 스티렌 단량체의 무게 비로부터 스티렌 단량체 수율(Y_{SM})을 식 (2)에 의해 결정하였다.

$$Y_{oil} = \frac{\text{weight of obtained oil}}{\text{weight of feed material}} \times 100 \quad (1)$$

$$Y_{SM} = \frac{\text{weight of obtained SM}}{\text{weight of feed material}} \times 100$$

$$= \frac{\text{weight of obtained SM} \times Y_{oil}}{\text{weight of obtained oil}} \times 100 \quad (2)$$

생성 가스는 반응 시작 후 5분 간격으로 GC로 분석하였으며, 반응시간동안 얻어진 평균 가스 생성물 농도(C_{Gas}, g/l)와 유동화 가스로 공급된 질소의 유량(Q_{N2}, l/min), 그리고 반응시간(min)으로부터 가스 생성량을 계산하여 식 (3)에 의해 가스 수율(Y_{Gas})을 결정하였다.

$$Y_{Gas} = \frac{\text{weight of gas product}}{\text{weight of feed material}} \times 100$$

$$= \frac{C_{Gas} \times Q_{N2} \times \text{time}}{\text{weight of feed material}} \times 100 \quad (3)$$

원료 물질로 사용된 일반용 폴리스티렌(GPPS)와 폐 폴리스티렌(EPSW)의 원소분석결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Property of catalysts

Catalyst	Density[g/cm ³]	d _p [μm]	U _{mj} [m/s]	U _t [m/s]
Fe ₂ O ₃	5.12	85.62	0.033	0.6824
BaO	5.72	150	0.1136	1.3517
HZSM-5	2.6	160	0.04	0.88

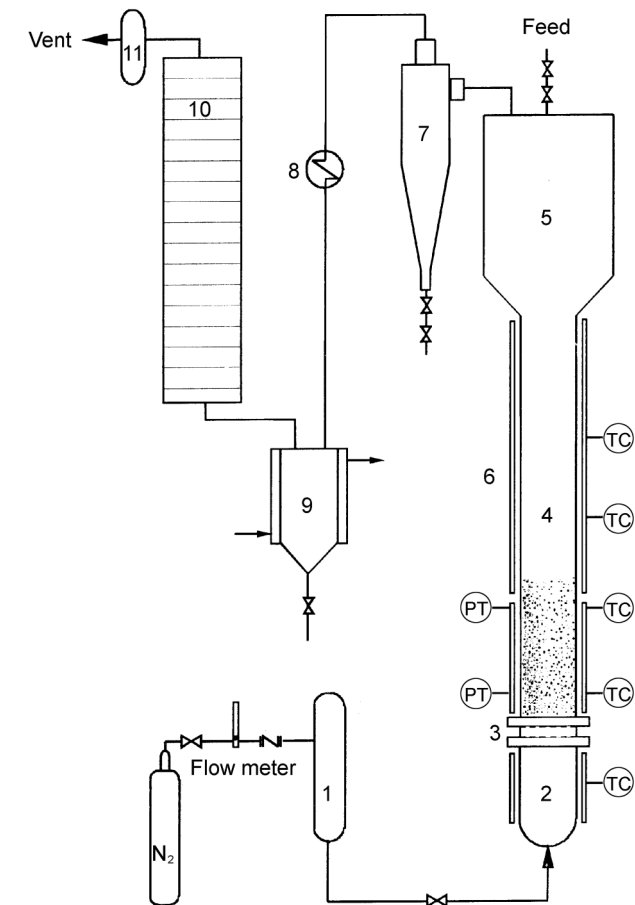


Fig. 1. Experimental apparatus.

- 1. Pre-heater
- 2. Wind box
- 3. Distributor
- 4. Main column
- 5. Freeboard
- 6. Electric heater
- 7. Cyclone
- 8. Heat exchanger
- 9. Condenser
- 10. Mist filter
- 11. Gas sample bag
- 12. Gas meter

Table 2. Ultimate analysis and calorific value of waste expanded polystyrene

Feed material	Calorific value(cal/g)	Element[wt%]				
		Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Oxygen
GPPS	9,700	91.60	8.07	-	0.15	0.18
EPSW	9,507	91.50	7.62	0.04	0.03	0.81

3. 결과 및 고찰

유동층 반응기에서 폴리스티렌의 단순 열분해와 촉매 열분해 반응의 특성을 고찰하기 위하여 온도 450 °C에서 반응시간에 따른 오일(Y_{Oil})과 스티렌 단량체의 수율(Y_{SM})의 변화를 Figs. 2와 3에 각각 나타내었다. 이들 그림에서 볼 수 있듯이 촉매를 첨가함으로써 단순 열분해의 경우에 비하여 상대적으로 오일의 수율이 증가하고 반응시간도 빨라짐을

알 수 있다. 지금까지 유동층 반응기에서 폴리스티렌의 열분해시 오일 및 스티렌 단량체의 수율은 반응시간이나 시료의 변화보다는 반응온도에 따라 큰 차이를 보이는 것으로 알려져 있고, 비교적 고온인 500-700 °C에서 운전되는 것으로 알려져 있으나[10-12], 촉매를 첨가함으로써 비교적 저온인 450 °C에서도 열분해 반응이 잘 일어남을 알 수 있다. 특히, 촉매 열분해의 경우 산촉매의 일종인 HZSM-5보다 염기촉매인 BaO와 산화환원촉매의 일종으로 알려진 Fe_2O_3 가 비교적 높은 수율을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 산화환원촉매인 Fe_2O_3 를 사용하여 실험을 수행하였다.

폴리스티렌의 열분해시 온도가 오일과 스티렌 단량체의 수율에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 오일의 수율과 스티렌 단량체의 수율은 온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이지만, 단순 열분해 반응보다는 Fe_2O_3 를 첨가한 열분해 반응이 더 높은 것을 알 수 있다. 단순 열분해 반응의 경우 온도가 증가할수록 오일의 수율과 스티렌 단량체의 수율은 계속 증가하는 경향을 보이지만, Fe_2O_3 를 첨가한 반응의 경우 450 °C 이상으로 온도가 증가하면 550 °C까지 오일의 수율과 스티렌 단량체의 수율이 거의 일정해 지는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 비교적 낮은 온도에서는 촉매의 영향이 열분해 반응에 큰 영향을 주지만 500 °C 이상의 비교적 높은 온도에서는 촉매의 영향보다 열적 효과가 열분해에 더 큰 영향을 주기 때문이라 사료된다. 또한 550 °C에서 단순 열분해 반응과 Fe_2O_3 첨가한 열분해 반응의 경우 오일의 수율은 큰 차이가 없지만 스티렌 단량체의 수율은 큰 차이를

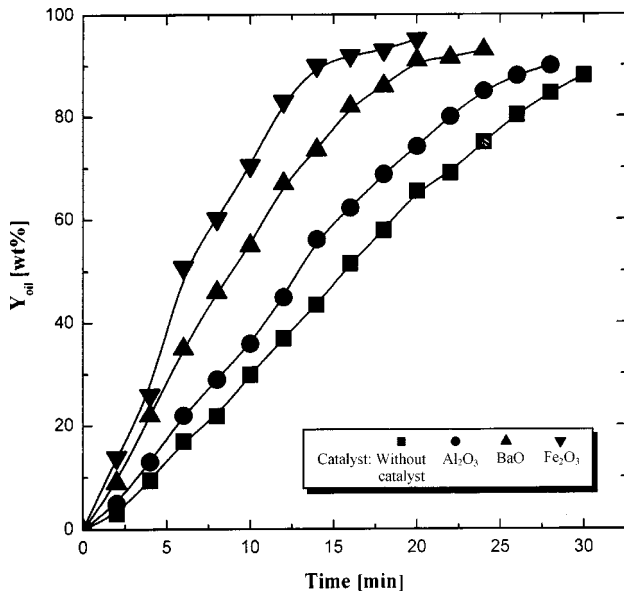


Fig. 2. Effects of catalyst on the yield of oil in a fluidized-bed catalytic reactor(T=450 °C, $U_G=0.5$ m/s, Feed=GPPS).

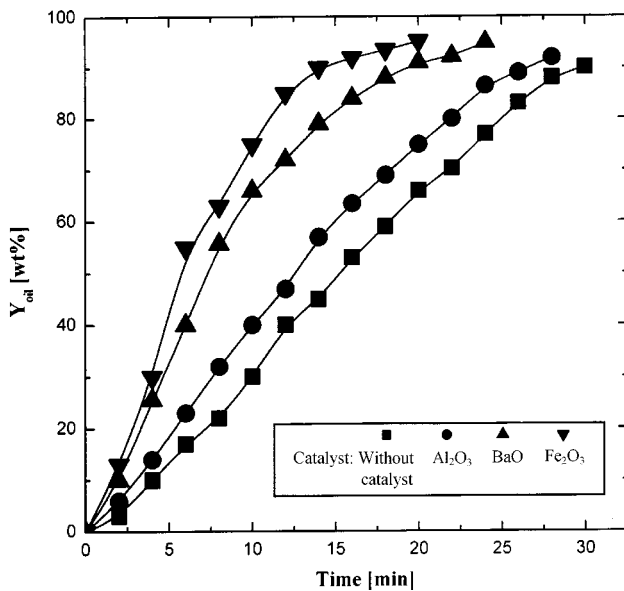


Fig. 3. Effects of catalyst on the yield of oil in a fluidized-bed catalytic reactor(T=450 °C, $U_G=0.5$ m/s, Feed=EPSW).

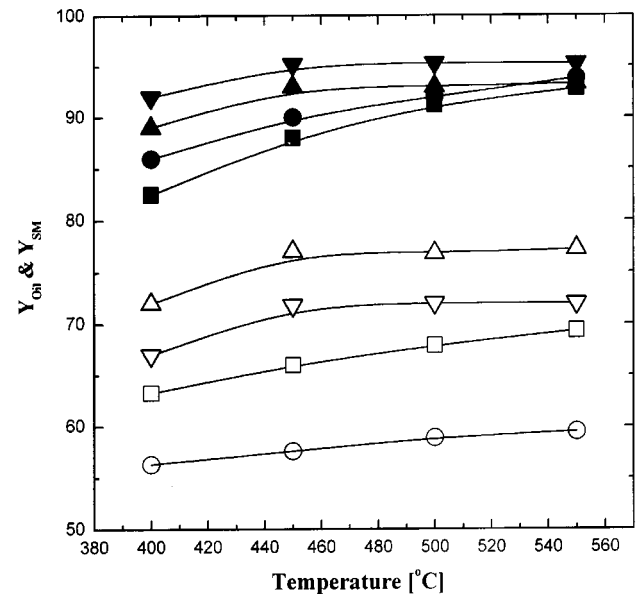


Fig. 4. Effects of temperature on the yield of oil and styrene monomer in a fluidized-bed catalytic reactor($U_G=0.5$ m/s).

	Y_{Oil}	Y_{SM}
GPPS(Without Cat.)	■	□
EPSW(Without Cat.)	●	○
GPPS(Fe_2O_3)	▲	△
EPSW(Fe_2O_3)	▼	▽

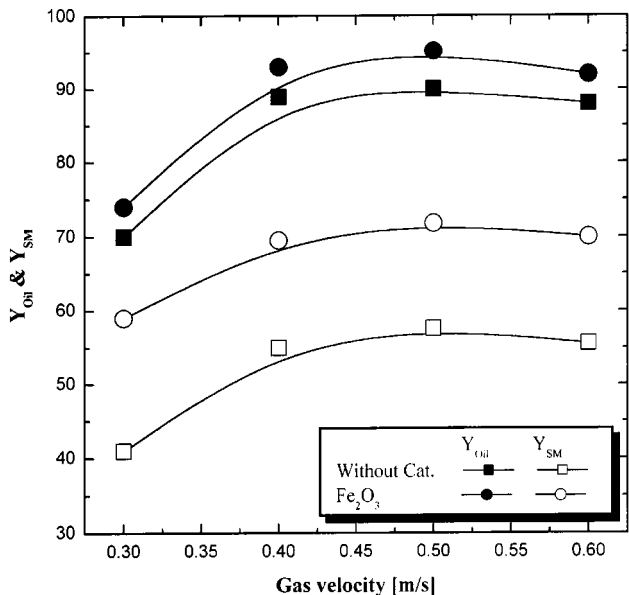


Fig. 5. Effects of gas velocity on the yield of oil and styrene monomer in a fluidized-bed catalytic reactor(T=450 °C, Feed=EPSW).

보이게 되는데, 이는 bed내에 첨가되어있는 Fe₂O₃가 스티렌 단량체의 선택성을 높여주기 때문이라 판단된다. 유동층 반응기에서 열분해의 적정온도는 550 °C로 알려져 있는데 유동층 반응기에 촉매를 첨가할 경우 450 °C에서도 유동층 열분해의 적정 온도인 550 °C와 거의 동일한 오일의 수율을 얻을 수 있으며, 스티렌 단량체의 수율은 550 °C에서의 단순 열분해 반응의 경우보다 더 높은 것을 알 수 있다.

단순 열분해 반응과 bed내에 Fe₂O₃첨가 시 유동화 가스 유속의 증가에 따른 오일과 스티렌 단량체의 수율의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 오일과 스티렌 단량체의 수율은 U_G가 증가함에 따라 증가하다가 U_G가 0.5 m/s부근에서 최대값을 나타내는데, 이는 가스의 유속이 시료의 반응기내 체류시간에 큰 영향을 주기 때문으로 해석할 수 있다[10, 12]. 즉, 가스유속이 낮은 경우에는 열분해에 필요한 반응시간이 길어져 촉매의 영향보다 열의 영향을 더 크게 받아 가스생성물이 많아지게 되어 오일의 수율과 스티렌 단량체의 수율이 낮아짐을 알 수 있다. 높은 가스 유속의 범위에서는 시료의 짧은 체류시간으로 벤젠 또는 톨루엔 등의 생성물들이 적어질 수 있어 수율이 증가할 수 있지만, 촉매와의 접촉시간이 짧아지고 또한 짧은 반응시간으로 인해 스티렌 이량체와 삼량체가 증가할 수 있어 실험결과 약간 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 결과로 유동층 내 가스 유속의 변화는 반응기내에 충물질인 모래와 시료, 촉매간의 혼합과 접촉 현상에 큰 영향을 미쳐 오일과 스티렌 단량체의 수율의 변화에 영향을 줌을 알 수 있다.

Bed내 Fe₂O₃의 첨가량의 변화에 따른 오일과 스티렌 단량체의 수율의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 Fe₂O₃ 촉매의 첨가량이 5 wt%까지 증가시키면, 오일과 스티렌 단량체의 수율이 증가하다가 그 이상이 되면 오일과 스티렌 단량체의 수율이 모두 일정해지는 것을 알 수 있다. 5 wt%이하에서는 feed의 양에 비해 촉매의 양이 적어 시료와 촉매간의 접촉 부족으로 인해 오일과 스티렌 단량체의 수율이 작지만 첨가량이 5 wt%이상이 되면 시료와 촉매간에 충분한 접촉이 일어남을 알 수 있고, 또한 촉매의 양이 많아질수록 반응이 잘 일어나기 보다는 반응에 필요한 적절한 촉매의 양이 있음을 알 수 있다. 따라서 본 실험조건에서는 Fe₂O₃의 경우 5 wt%가 적정 양이라 사료된다.

폴리스티렌의 열분해시 촉매(Fe₂O₃)를 첨가했을 경우 예상되는 메커니즘을 Fig. 7에 나타내었다.

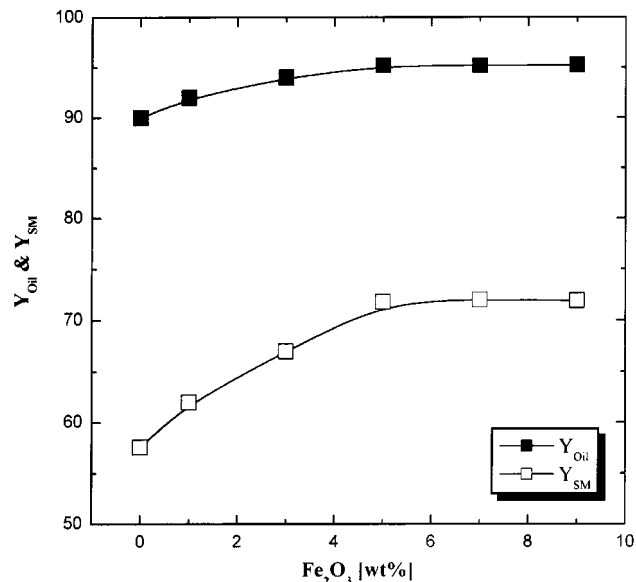


Fig. 6. Effects of catalyst amounts on the yield of oil and styrene monomer in a fluidized-bed catalytic reactor(U_G=0.5 m/s).

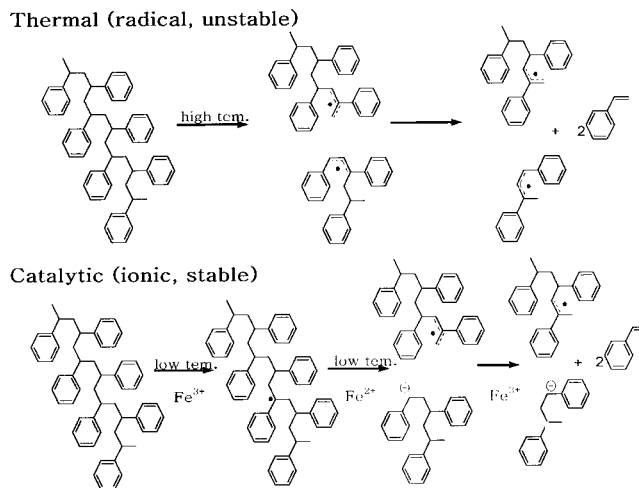


Fig. 7. Mechanism of polystyrene pyrolysis.

니즘을 Fig. 7에 나타내었다. Fe계의 촉매는 산화환원 반응력이 뛰어나 저온에서도 열분해를 촉진시키는데, 그림에서 보는 바와 같이 단순 열분해의 경우 폴리스티렌의 분해가 페닐기를 포함한 불특정한 곳에서 무작위적으로 일어날 수 있는 반면 촉매 반응의 경우 상대적으로 단량체로 분해될 확률이 높아지는 것으로 알려져 있다[7, 9].

유동층 열분해 반응기에서 촉매의 첨가에 따른 생성물의 분포변화를 살펴보기 위하여 오일 중의 주요성분 분석결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에 나타난 것처럼 각각의 성분을 단순 열분해의 경우와 비교하여 보면 스티렌 단량체의 비율은 촉매를 첨가했을 경우 높게 나타나고, 또한 Fe₂O₃ BaO를 첨가했을 경우 스티렌 단량체와 이량체의 비율이 증가하게 되고, 산촉매의 경우 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠등의 방향족 화합물이 증가함을 알 수 있다. 단순 열분해의 경우에는 2단계의 연속반응으로 스티렌 이량체나 삼량체 등 (C₁₃-C₂₄)의 탄화수소에서 단량체 등 (C₆-C₁₁)의 저 분자량의 탄화수소로 열분해가 진행되는데 비해 산촉매의 경우에는 열분해 시 수소이온이 폴리스티렌의 페닐 그룹을 공격하게 되어 비교적 분자량이 작은 벤젠이나 톨루엔 등이 많이 생성되고, 염기촉매의 경우에는 폴리스티렌의 탄소원자에 결합된 수소원자를 제거함으로써 탄

Table 3. Comparison of thermal and catalytic pyrolysis of polystyrene foams at 450 °C

Catalyst	Fe ₂ O ₃		BaO		SiO ₂ /Al ₂ O ₃		Thermal	
Feed	EPSW	GPPS	EPSW	GPPS	EPSW	GPPS	EPSW	GPPS
Oil[wt%]	95.2	93	94.9	92.4	92	89.7	90	88
Selectivity[%]								
SM	75.4	83	71.1	80	65.4	76	64	75
SD	12.8	8	13.7	9	8.4	5.3	4.69	4
ST	2.4	2.1	3.2	2.8	2.8	2.5	4.52	4.1
α-MS	5.41	4	7.4	4.2	4.32	3.8	5.19	5
T	1.14	0.87	1.3	0.8	5.6	4.2	0.96	0.8
B	0.02	0.01	0.1	0.03	0.86	0.5	0.06	0.01
EB	0.2	0.14	3.5	2.8	8.2	6	1.28	1.57

SM: styrene monomer, SD: styrene dimmer, α-MS: α-methyl styrene, T: toluene, B: benzene, EB: ethyl benzene

소이온의 형태를 만들으로써 분해가 개시되어 스티렌 단량체와 이량체의 생성이 많아진다는 연구결과와도 일치함을 알 수 있다[9, 16-18].

4. 결 론

본 연구의 결과, 유동층 반응기에서 일반용 폴리스티렌(GPPS)과 폐 발포 폴리스티렌(EPSW)을 열분해 할 경우 BaO, Fe₂O₃ 그리고 제올라이트 촉매(ZSM-5) 등을 이용하면 단순 열분해의 경우 보다 액상 생성물의 수율이 높게 나타났으며 촉매의 활성 영향은 Fe₂O₃>BaO> HZSM-5>무촉매 순으로 나타났다. 또한, Fe₂O₃를 첨가함으로써 비교적 저온인 450 °C에서도 촉매를 사용하지 않는 유동층 열분해의 적정 온도인 550 °C와 거의 유사한 오일과 스티렌 모노머의 수율을 얻을 수 있었으며, 유동화 가스유속은 모래, 시료, 촉매간의 혼합과 접촉현상에 큰 영향을 미쳐 생성물의 수율에 큰 영향을 나타내었다.

스티렌 단량체의 수율은 염기성의 성질을 가지고 있는 Fe₂O₃와 BaO 촉매를 이용한 경우 높게 나타났으며, 제올라이트 산촉매의 경우에는 단순 열분해의 경우와 유사한 결과를 나타내었다. Fe₂O₃와 BaO를 첨가한 반응의 경우 열분해 반응이 비교적 안정적이고 탄소이온의 형태를 만들어 줌으로써 스티렌 단량체의 선택성을 높여주게 된다고 할 수 있다. 본 연구의 범위에서 폐폴리스티렌의 열분해에 Fe₂O₃ 촉매가 가장 적합한 것으로 나타났으며, 그 첨가량은 온도가 450 °C이고 공기유속이 0.5 m/s인 경우 5 wt%가 가장 적정량으로 사료되었다.

감 사

본 연구는 산업폐기물 재활용 기술개발 사업단 연구비지원사업(과제 번호 A-B-1)의 일환으로 수행되었으며 귀 사업단에 감사드립니다.

참고문헌

1. Sasse, F. and Emig, G.: *Chem. Eng. Technol.*, **21**, 777(1998).
2. Lim, K. Y., Jun, H. C., Lee, H. P., Kim, H. T. and Yoo, K. O.: *J.*

- Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 952(2000).
3. Hirose, T., Takai, Y., Azuma, N., Morioka Y. and Ueno, A.: *J. Mater. Res.*, **13**, 77(1998).
4. Ide, S., Ogawa, T., Kuroki, T. and Ikemura, T.: *J. of Applied Polymer Sci.*, **29**, 2561(1984).
5. Sakata, Y., Uddin, A. and Muto, A.: *J. Anal Appl. Pyrolysis*, **51**, 135 (1999).
6. Mertin, J., Kirsten, A., Predel, M. and Kaminsky, W.: *J. Anal Appl. Pyrolysis*, **49**, 87(1999).
7. Kim, J. S., Lee, S. B., Lee, K. W., Choi, M. J. and Kang, Y.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **6**, 4337(2000).
8. Carniti, P., Gervasini, A., Beltrame, P. L., Audisio, G. and Bertini, F.: *Applied Catalysis A: General*, **127**, 139(1995).
9. Zhang, Z., Hirose, T., Nishio, S., Morioka, Y., Azuma, N., Ueno, A., Ohkita, H. and Okada, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4514(1995).
10. Shun, D. W., Ghim, Y. S., Cho, S. H. and Son, J. E.: *J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, **10**, 195(1993).
11. Liu, Y., Qian, J. and Wang, J.: *Fuel Processing Technology*, **63**, 45 (2000).
12. Kim, J. S., Kim, S. J., Yun, J. S., Kang, Y. and Choi, M. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 465(2000).
13. Kim, S. D. and Kang, Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 3639(1997).
14. Kang, Y., Song, P. S., Yun, J. S., Jeong, Y. Y. and Kim, S. D.: *Chem. Eng. Commun.*, **177**, 31(2000).
15. Kang, S. H., Kim, J. S., Kim, S. J., Kang, Y., Kim, S. D. and Fan, L. T.: *Powder Technology*, in press(2002).
16. Pinto, F., Coast, P., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I.: *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 57(1999).
17. Woo, O. S. and Broadbelt L. J.: *Catalysis Today*, **40**, 321(1998).
18. Kim, S. S., Chun, B. H., Park, C. J., Woon, W. L. and Kim, S. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 732(2000).