

일반논문

MCM-41 촉매 합성법이 선형 저밀도 폴리에틸렌의 촉매 열분해 동역학에 미치는 영향

박영권† · 김주식 · 전종기* · 임정은** · 김지만*** · 유경선****

서울시립대학교 환경공학부, *공주대학교 화학공학부, **아주대학교 분자과학기술학과

성균관대학교 화학과, *광운대학교 환경공학과

(2004년 7월 12일 접수, 2005년 1월 5일 채택)

Effect of MCM-41 Preparation Methods on the Kinetics of Catalytic Pyrolysis of Linear Low Density Polyethylene

Young-Kwon Park†, Joo-Sik Kim, Jong-Ki Jeon*,

Jung Eun Lim**, Ji Man Kim***, and Kyung-Seun Yoo****

Faculty of Environ. Eng., University of Seoul, 90 Jeonnong, Dongdaemun, Seoul 130-743, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

**Department of Molecular Science & Technology, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

***Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

****Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received July 12, 2004; accepted January 5, 2005)

초록 : Al-MCM-41의 제조방법이 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)의 촉매 분해 활성화에 어떠한 영향을 주는지 조사하였다. 이를 위해 Al-MCM-41은 직접 합성법(Al-MCM-41-D)과 후처리법(Al-MCM-41-P)의 두 가지 방법으로 제조되었으며, XRD, BET, NH3 TPD, 27Al MAS NMR 등을 이용하여 이들 촉매 특성을 규명하였다. TGA 동역학 방법을 사용하여 Al-MCM-41-D와 Al-MCM-41-P의 LLDPE 촉매 분해 활성화 에너지를 구한 결과 각각 197.54, 174.26 kJ/mol로 나타났다. 이처럼 Al-MCM-41-P가 Al-MCM-41-D보다 촉매 활성이 높은 이유는 접근 가능한 산점수가 훨씬 많고 상대적으로 기공 크기도 작은 것에 기인한 것으로 여겨진다.

Abstract: The effect of Al-MCM-41 preparation methods on the catalytic degradation of linear low density polyethylene (LLDPE) was investigated. Al-MCM-41 catalysts were synthesized by direct method (Al-MCM-41-D) and post treatment method (Al-MCM-41-P) and their characteristics were elucidated by XRD, BET, NH3 TPD, 27Al MAS NMR. TGA kinetic analysis showed that the catalytic activation energies of Al-MCM-41-D and Al-MCM-41-P were 197.54 and 174.26 kJ/mol, respectively. The higher catalytic activity of Al-MCM-41-P would be attributed to its smaller pore size as well as higher number of acid sites that are accessible.

Keywords: MCM-41, LLDPE, pyrolysis, kinetics, preparation methods.

1. 서론

플라스틱과 같은 고분자 물질은 경량성, 우수한 성형성, 내부식성과 값이 저렴하다는 장점으로 생산과 소비량이 급격하게 증가하고 있다. 매년 세계 각지에서 대략 1억 톤의 플라스틱이 생산되고 있다.1 현재 국내에서 생산되고 있는 각종 플라스틱의 연간 생산량은 약 650만 톤으로 세계에서 4위를 차지하고 있다.2 플라스틱은 대부분이 소비재로 사용되므로 내구연한이 짧아 단시간에 폐기물로 발생된다. 2000년도 폐플라스틱의 발생량은 약 340만 톤으로 집계되었으며, 2010년에는 약 800만 톤 정도의 폐플라스틱이 발생될 것으로 추정되고 있다.3

현재 폐플라스틱의 처리방법으로는 매립, 소각, 재활용을 꼽을

수 있다. 플라스틱을 포함한 가연성 폐기물의 매립금지가 전 세계적인 추세이므로 조만간에 플라스틱의 매립처리는 불가능해질 것으로 추정된다. 한편 폐플라스틱의 소각과정에서 다이옥신, 퓨란 등 오염물질의 배출은 주지의 사실이다. 물질재활용은 세척, 건조, 용융 등의 복잡한 전처리 공정을 거쳐야 되고, 재활용품의 등급이 떨어져서 수요확보가 어려워 경제성이 떨어지는 것으로 알려지고 있다.

반면에 화학적 재활용 방법 중의 하나인 열분해(pyrolysis)는 폐플라스틱의 전처리 공정의 감소와 배기가스의 감소 및 처리 가능한 폐플라스틱 스펙트럼의 광범위성을 바탕으로 화학적 재활용의 주도적인 역할을 담당하고 있다. 이러한 장점을 지닌 열분해는 촉매의 사용에 따라 비촉매 열분해와 촉매 열분해로 나뉘어진다. 비촉매 열분해는 촉매없이 단순히 외부에서 공급되는 열을 이용하는 방법으로 공정설계 및 운용의 용이성이 뛰어나나 상대적으로 많

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: catalica@uos.ac.kr

은 에너지를 필요로 한다. 특히 폴리에틸렌을 비촉매 열분해할 경우 생성되는 왁스성분은 불안정한 운전의 원인이 되고 활용의 가치가 떨어지기 때문에 촉매 열분해에 의해 저분자 생성물과 생성 물질의 고급화가 요구된다.⁴⁶

최근 ZSM-5, Y, 베타, 모데나이트 등 여러 가지 제올라이트 촉매의 사용으로 열분해 반응 생성물의 높은 선택도와 에너지효율에 관한 연구가 활발히 진행되었다.^{4,7-14} 그러나 ZSM-5 촉매의 경우 반응성은 탁월하지만, 기공 크기가 작기 때문에 플라스틱 열분해 시 가스 부산물의 수율이 높고, coke로 인하여 촉매가 비활성화되어 반응 활성이 감소된다는 단점을 가지고 있다. 따라서 MCM-41 같이 기공이 큰 메조포어 제올라이트가 이러한 문제점을 해결할 수 있는 대안이 될 수 있다.

MCM-41 촉매는 넓은 표면적, 조절 가능한 균일한 기공 크기(20~100 Å) 등에 의해서 페플라스틱의 처리에 적절한 촉매로 제시될 수 있다. MCM 촉매의 산 특성을 나타내기 위해서는 Al의 도입이 필수적이다. 이를 위해 Al은 실리카 골격에 직접¹⁵ 혹은 후처리 방법으로¹⁶ 도입될 수 있으며 제조 방법에 따라 산점의 특성이 다른 것으로 알려져 있다. 최근까지 많은 연구자들이 직접 합성법으로 Al을 도입한 Al-MCM-41(Al-MCM-41-D)을 가지고 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 열분해에 적용하여 우수한 결과를 보고하였다.¹⁷⁻²³ 그러나 후처리 방법에 의해 제조된 Al-MCM-41(Al-MCM-41-P)을 사용하여 플라스틱 열분해에 적용한 예는 찾아볼 수 없다. 본 연구에서는 이처럼 Al의 도입방법을 달리하여 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)의 열분해를 수행하였을 때, 촉매 활성의 차이와 촉매 특성간의 관계를 규명하고자 하였다.

2. 동역학 이론

촉매 열분해의 동역학 분석을 위해 본 연구에서는 두 가지 가정을 도입하였다: (1) 촉매 열분해 반응은 1차 반응이고, (2) 촉매에 의한 분해 반응이 지배적이다. 이 가정에 근거한 동역학식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\beta \frac{dX}{dT} = k(T)f(X) = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(X) \quad (1)$$

여기서 X 는 전환율이고, k 는 반응속도상수(min^{-1})이며, A 는 전지수인자(min^{-1}), E 는 활성화 에너지(J/mol), R 는 가스 상수($8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$), T 는 절대온도(K)이고, β 는 승온속도(K/min)이다.

식 (1)을 변수분리하고, $f(X)=(1-X)^n$ 을 도입하면 다음과 같이 표현된다.

$$\int \frac{dX}{(1-X)^n} = \frac{A}{\beta} \int \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2)$$

일반적으로 식 (2)에서 우변항의 적분 해석해가 없기 때문에 적분 근사치 결과를 이용한다. 본 연구에서는 여러 적분 근사치 중에서 Van Krevelen의 근사식을 사용했다.²⁴

$$e^{\frac{E}{RT}} = \left(e^{\frac{T_{\max}}{T}}\right)^{\frac{E}{RT_{\max}}} \equiv \left(C \frac{T}{T_{\max}}\right)^{\frac{E}{RT_{\max}}} \quad (3)$$

여기서 상수 C 는 $0.9 < T/T_{\max} < 1.1$ 구간에서의 $e^{\frac{T_{\max}}{T}}$ 와 T/T_{\max} 관계로부터 얻어진 기울기 값이다. 식 (3)을 식 (2)에 도입하여 풀면 다음과 같다.

$$\int \frac{dX}{(1-X)^n} = \frac{A}{\beta} \int \left(C \frac{T}{T_{\max}}\right)^{\frac{E}{RT_{\max}}} dT$$

$$= \frac{A}{\beta} \int \left(\frac{C}{T_{\max}}\right)^{\frac{E}{RT_{\max}}} \cdot \frac{1}{\frac{E}{RT_{\max}} + 1} \cdot T^{\frac{E}{RT_{\max}} + 1} dT \quad (4)$$

1차 반응으로 가정하여 정리한 동역학변수를 결정하기 위한 최종식은 다음과 같다.

$$n = 1 : \ln(-\ln(1-X))$$

$$= \ln \left[\frac{A}{\beta} \cdot \left(\frac{C}{T_{\max}}\right)^{\frac{E}{RT_{\max}}} \cdot \frac{R \cdot T_{\max}}{E + RT_{\max}} \right] + \left(\frac{E}{RT_{\max}} + 1\right) \cdot \ln T \quad (5)$$

식 (5)에서 $\ln(-\ln(1-X))$ 와 $\ln T$ 의 관계에서 그 기울기 값으로부터 활성화 에너지 E 값을 그리고 절편으로부터 전지수인자 A 값을 결정할 수 있다.

3. 실험

3.1 선형 저밀도 폴리에틸렌 샘플

현대석유화학에서 얻은 파우더 형태의 선형 저밀도 폴리에틸렌(M_n : 32000, M_w : 175000)을 사용하였다.

3.2 MCM-41 촉매 제조

MCM-41은 cetyltrimethylammonium bromide(CTABr)를 주형물질로 사용하여 수열합성법으로 제조하였다. 이미 기존에 알려진 것처럼 합성하였다.²⁵ Al-MCM-41($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$)의 합성은 Al를 첨가하는 시기에 따라서 직접 합성법과¹⁵ 후처리 합성법으로¹⁶ 나눌 수 있다(Figure 1).

직접 합성법(direct synthesis)은 sodium silicate 용액($\text{Na/Si}=0.5$)을 CTABr과 NaOH의 수용액에 첨가하여 상온에서 1시간 동안 섞어 준다. 그리고 sodium aluminate 용액을 첨가하여 격렬하게 혼합하여 준다. 혼합물은 가열-pH조절-가열 등의 단계를 거친다. 여과과정을 거친 침전물은 공기 중에서 550 °C의 온도로 소성을 한다. 후처리 합성법은 pure silica MCM-41를 EtOH-HCl과 잘 혼합하여 상온에서 세척을 한다. 그리고 즉시 오븐에서 120 °C 온도로 건조과정을 수행한다. 용매추출로 계면활성제를 제거한 후에 무수형태의 AlCl_3 를 포함한 고순도의 EtOH 용액과 상온에서 1시간 동안 잘 교반한다. 그 후, 고순도의 EtOH로 세척 후 가열로에서 건조와 소성을 한다. 소성온도는 550 °C까지 10시간 동안 올리고 온도에 도달하면 5시간을 유지한다.

3.3 MCM-41 촉매 특성 조사

Al-MCM-41의 Al 양은 inductively coupled plasma spectroscopy(ICP)를 사용하여 원소분석으로 결정하였다. 합성한 촉매가 MCM-41의 구조를 가지고 있는지 알아보기 위하여 Rigaku D/MAX-III 기기의 $\text{Cu K}\alpha$ X-선 source를 사용하여 X-ray diffraction(XRD) pattern을 얻었다. 촉매의 산성도 측정은 암모니아 승온탈착 실험(NH_3 tem-

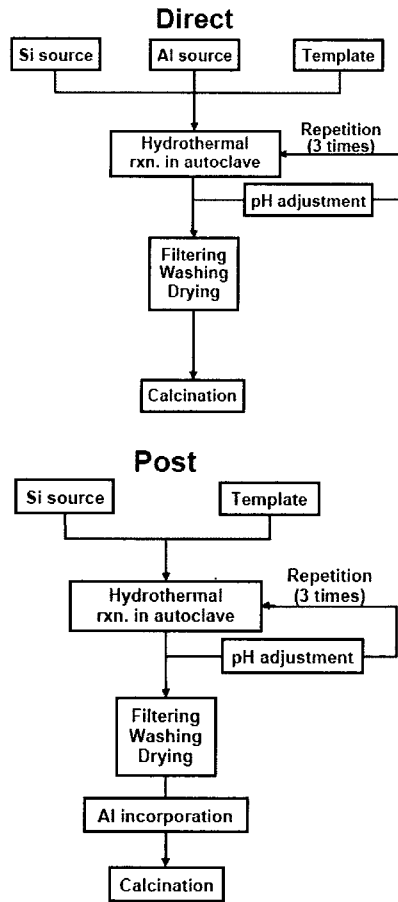


Figure 1. Schematic diagram of preparation of catalysts.

perature programmed desorption, NH_3 TPD)을 이용하여 측정하였다. 촉매 0.01 g을 석영관 반응기에 넣은 후 헬륨 분위기 하에서 200 °C까지 10 °C/min의 속도로 가열한 후, 밤새 200 °C를 유지하였다. 촉매를 100 °C까지 온도를 낮춘 후 암모니아를 펄스 형태로 5분 주입하였다. 헬륨을 흘려서 물리 흡착된 암모니아를 제거한 후, NH_3 TPD 실험을 행하였다. 촉매의 BET 표면적 측정은 Micromeritics ASAP 2000을 사용하여 측정하였다. ^{27}Al MAS NMR은 촉매를 4 mm 로터에 넣은 후, 상온에서 Bruker DSX-400 multinuclear spectrometer를 이용하여 측정하였다. 이때 pulse length가 0.8 mm인 108.27 MHz의 radio-frequency를 사용하였으며, 회전속도는 12 kHz, delay time은 1.0 s 이었다. 화학적 이동(chemical shift)은 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 에 대하여 얻어졌다.

3.4 동역학 실험방법

열 중량 분석기(thermogravimetric analyser: TGA)는 Cahn 제품의 TH-2121를 사용하였다. 질소 가스를 50 mL/min의 유량으로 분석기 내부로 주입시켰고, 승온속도는 5, 10, 20 °C/min으로 상온에서 600 °C까지 승온시키며 반응시켰다. 촉매와 선형 저밀도 폴리에틸렌을 1:1의 무게비로 혼합한 10 mg의 시료를 사용하였다.

4. 결과 및 토론

4.1 촉매의 물리·화학적 특성

폴리머, 제29권 제2호, 2005년

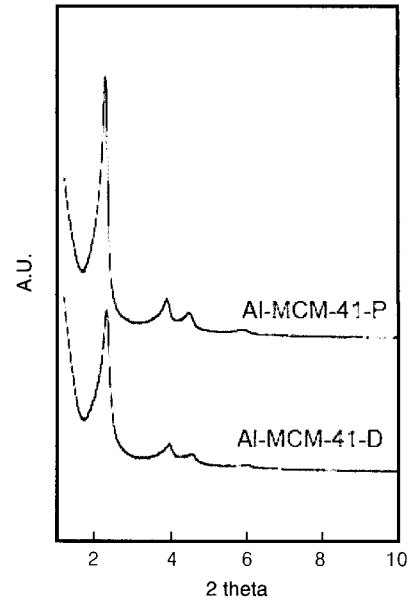


Figure 2. X-ray diffraction patterns of Al-MCM-41 catalysts.

Table 1. Physical Properties of MCM-41 Catalysts

Supports	S_{BET} (m^2/g) ^a	Av. pore size (Å) ^a	Wall thickness (Å)
MCM-41	1120	31.1	15.2
Al-MCM-41-D	1005	34.0	11.4
Al-MCM-41-P	1032	31.0	15.3

^a S_{BET} and average pore diameter were measured by using N_2 adsorption.

XRD분석은 MCM-41의 구조형성 유무를 확인하기 위하여 수행하였고, 그 결과 hexagonal 격자 구조의 전형적인 MCM-41의 XRD 피크를 확인할 수 있었다(Figure 2).

Table 1에서 볼 수 있듯이 질소 등은 흡착실험 결과, MCM-41은 1000 m^2/g 이상의 높은 표면적을 가졌고 우수한 촉매로서의 가능성을 나타낼 수 있다. 또한 Figure 3의 NH_3 -TPD에서 볼 수 있듯이, Al-MCM-41-P는 Al-MCM-41-D보다 더 많은 산점을 함유하고 있었다.

Figure 4의 ^{27}Al MAS NMR의 결과, 50과 0 ppm에 2개의 시그널이 나타나는 것을 알 수 있다. 50 ppm의 시그널은 tetrahedral로 배열된 Al 또는 실리카 골격 구조 내에 존재하는 Al(IV) site를 나타내고 0 ppm은 octahedral로 배열된 Al(VI) 또는 골격 구조 밖의 Al site를 나타낸다. 특히 골격 내에 존재하는 Al(IV) site는 브뤼스테드 산점으로 간주될 수 있다. 소성 처리한 후 나타나는 30 ppm 근처의 피크는 몇몇 Al(IV) site의 변형으로 나타난다. Al(IV) site는 Al-MCM-41-D에 많은 것을 알 수 있다. Al(VI) site 일부는 소성 후에 부분적으로 파괴된 framework 때문에 형성된 것으로 여겨진다. 특히 Al-MCM-41-P는 Al(IV) site가 소성 전에는 상대적으로 적었는데 소성 후에 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 소성과정에서 Al이 골격 내부로 도입되었다는 것을 의미한다.

Figure 3의 암모니아 TPD 결과를 보면 Al-MCM-41-P가 산점의 수가 많다. 그러나 Figure 4의 ^{27}Al MAS NMR의 결과는 Al-MCM-41-D의 브뤼스테드 산점(tetrahedral sites)이 많은 것과 반대의 경향을 보

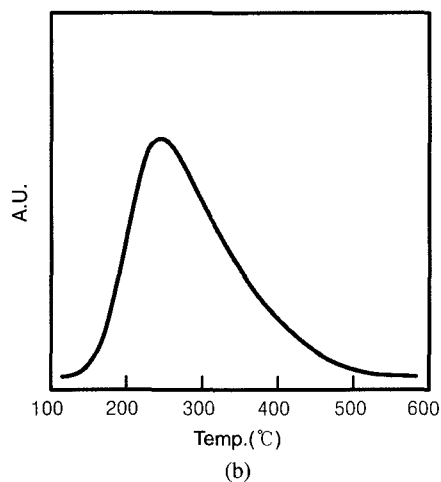
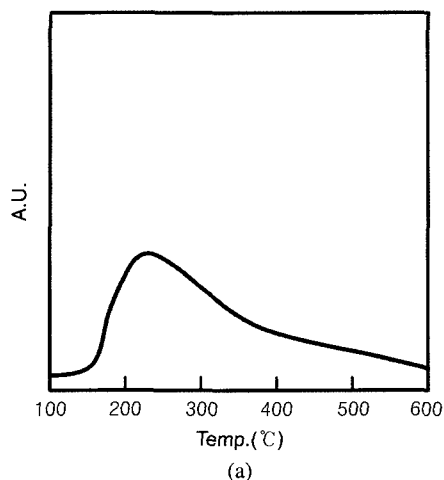


Figure 3. NH₃ TPD of Al-MCM-41-D (a) and Al-MCM-41-P (b).

여는데, 이는 Al-MCM-41의 합성방법에 따라 실제 암모니아가 접근할 수 있는 Al site가 다르기 때문에 파악된다. 즉 Al-MCM-41-D의 합성과정에서는 hydrogel의 제조과정 중에 Al을 첨가하기 때문에, Al은 Al-MCM-41의 벽 내부 또는 외부 어느 곳이나 균일하게 위치할 수 있다. 특히 Al³⁺의 반경과 Al-O의 결합길이가 각각 0.57, 1.75 Å 이라는 것을 고려해보면, 상당량의 Al이 MCM-41의 골격 내부에 존재하게 되고 이처럼 구조 안쪽에 묻혀버린 Al site는 반응물 혹은 NH₃ 분자가 접근하기 어렵게 된다. 반면에 후처리법으로 합성한 촉매는 Al(IV) site가 대부분 반응물이 접근 가능한 골격의 바깥쪽 표면에 위치하게 된다. 따라서 TPD와 NMR의 산점량 차이는 MCM-41의 두꺼운 벽(약 10~15 Å)에 기인한 Al(IV) site의 접근 가능성 차이에 의한 것으로 여겨진다. Aguado 등도¹⁸ 또한 암모니아 분자의 산점에 대한 접근이 어려운 것을 NH₃ TPD와 ²⁷Al NMR로 설명하였다.

4.2 선형 저밀도 폴리에틸렌 비등온 촉매 열분해 동역학

Figure 5는 승온율이 20 °C/min인 선형 저밀도 폴리에틸렌의 열분해 반응구간에서의 TGA 결과를 나타낸 것이다. 촉매를 사용하지 않는 경우에 비하여 Al-MCM-41 촉매를 사용하였을 때 선형 저밀도 폴리에틸렌의 열분해 온도가 약 50 °C 정도 낮아지고 이는

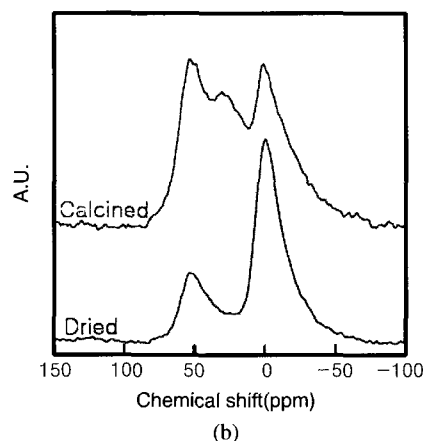
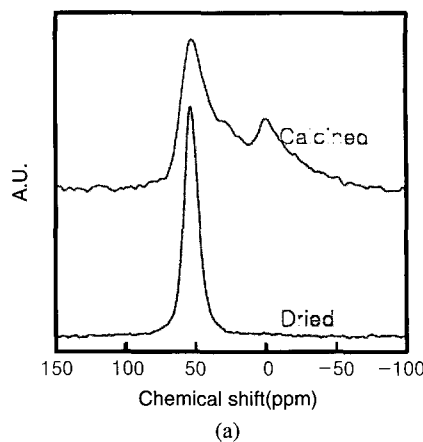


Figure 4. ²⁷Al solid NMR spectrum of Al-MCM-41-D (a) and Al-MCM-41-P (b).

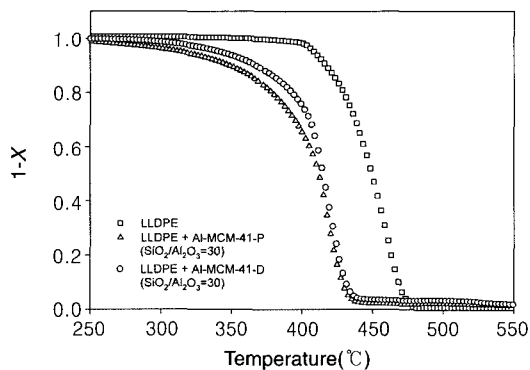


Figure 5. TGA curves of LLDPE in the presence of catalyst at a heating rate of 5 °C/min.

Al-MCM-41의 산촉매 작용에 의한 것이다. 또한 Figure 5에서 보면 Al-MCM-41 촉매를 사용했을 때에도 Al을 넣는 방법에 따라 반응 결과가 다를 수 있다. 즉, 400 °C에서 전환율을 비교해 보면, Al-MCM-41-P에서 선형 저밀도 폴리에틸렌의 분해가 Al-MCM-41-D보다 약 11% 정도 더 빨리 일어남을 알 수 있다. 또한 400 °C, 회분반응기에서 1시간 반응시킨 결과 Al-MCM-41-P가 Al-MCM-41-D보다 10% 높은 반응 활성을 나타내었다.²⁶ Table 2는 비등온 TGA

Table 2. Pyrolysis Kinetic Parameters of non-Catalytic and Catalytic Degradation of LLDPE

	Heating rate(°C/min)	lnA(min ⁻¹)	E(kJ/mol)
LLDPE	5	39.58	247.43
	10	39.01	244.13
	20	39.52	247.82
	Average	39.37	246.46
LLDPE + Al-MCM-41-D (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 30)	5	29.28	177.64
	10	31.58	186.04
	20	39.93	228.95
	Average	33.60	197.54
LLDPE + Al-MCM-41-P (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 30)	5	20.56	128.66
	10	28.12	168.17
	20	39.26	225.96
	Average	29.31	174.26

실험결과로부터 Van Krevelen 방법을 이용하여 결정된 동역학 변수값을 정리 제시하고 있다. Table 2에서 보면 Al-MCM-41-P의 활성화 에너지가 Al-MCM-41-D에 비해서 매우 낮음을 알 수 있다. 이는 Figure 3의 NH₃ TPD 결과에서도 알 수 있듯이 Al-MCM-41-P가 반응물이 접근할 수 있는 산점의 수가 많기 때문인 것으로 여겨진다. 반응물이 분해되는 반응은 제올라이트의 산점에서 일어나기 때문에 접근 가능한 산점이 많을수록 분해 활성화는 증가될 것이다. 이러한 이유로 인해 활성화 에너지가 낮기 때문에 Figure 5에서 나타난 것처럼 보다 낮은 온도에서 선형 저밀도 폴리에틸렌이 분해된다고 생각된다. 또한 Sedegi 등은¹⁷ 상대적으로 MCM-41의 기공 크기가 작을수록 촉매 활성화가 증가한다고 보고하였다. 즉 기공 크기가 작을수록 표면적이 증가하고 이로 인해 반응성이 증대될 수 있다고 제안하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 Al-MCM-41-P의 상대적으로 작은 기공크기(큰 표면적)도 촉매 활성화 증가에 영향을 끼쳤을 것으로 추측된다.

5. 결론

1) Al-MCM-41을 제조할 때 Al을 넣는 방법의 차이에 의해 선형 저밀도 폴리에틸렌의 촉매 분해시에 활성화 에너지 차이를 가져왔다.

2) Al-MCM-41-P의 높은 촉매 활성화, 즉 낮은 활성화 에너지는 촉매 활성점으로 작용하는 Al 산점에 대한 반응물들의 접근이 용이한 것과 기공크기가 상대적으로 작은 것에 기인한 것으로 여겨진다.

감사의 글 : 이 논문은 2004년도 서울시립대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- R. Bagri and P. T. Williams, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **63**, 29 (2002).
- H. T. Kim, B. S. Song, C. H. Park, and Y. H. Park, "The study on the production state and recycling technology of waste mixed plastics", Korea Environments and Recycling Corporation, 1996.
- D. H. Shin, W. L. Yoon, and I. S. Choi, *Polymer Science Technology*, **13**, 322 (2002).
- Y. K. Park, J. S. Kim, J. Choi, J. K. Jeon, S. Kim, S. S. Kim, J. M. Kim, and K. S. Yoo, *Kor. J. Kor. Soc. Waste Manage.*, **20**, 566 (2003).
- H. J. Yu, B. H. Lee, and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **27**, 84 (2003).
- P. T. Williams and H. M. Chishti, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **55**, 217 (2000).
- R. C. Mordri, R. Fields, and J. Dwyer, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **29**, 45 (1994).
- G. Manos, A. Garforth, and J. Dwyer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1198 (2000).
- J. W. Park, J. H. Kim, and G. Seo, *Polym. Degrad. Stab.*, **76**, 495 (2002).
- R. Bagri and P. T. Williams, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **63**, 29 (2002).
- K. Takuma, Y. Uemichi, and A. Ayame, *Appl. Catal. A: General*, **192**, 273 (2000).
- Y. S. You, J. S. Shim, J. H. Kim, and G. Seo, *Catal. Lett.*, **59**, 221 (1999).
- Y. S. You, J. H. Kim, and G. Seo, *Polym. Degrad. Stab.*, **72**, 329 (2001).
- D. W. Park, E. Y. Hwang, J. R. Kim, J. K. Choi, Y. A. Kim, and H. C. Woo, *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 193 (1999).
- J. M. Kim, J. H. Kwak, S. Jun, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16742 (1995).
- R. Ryoo, S. Jun, J. M. Kim, and M. J. Kim, *Chem. Commun.*, **22**, 2255 (1997).
- Z. S. Sedegi, U. Budrthumal, A. A. Al-Arfaj, A. M. Al-Amer, and S. A. I. Barri, *Appl. Catal. A: General*, **225**, 167 (2002).
- J. Aguado, J. L. Sotelo, D. P. Serrano, J. A. Calles, and J. M. Escola, *Energy Fuels*, **11**, 1225 (1997).
- R. van Grieken, D. P. Serrano, J. Aguado, R. Garca, and C. Rojo, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **58-59**, 127 (2001).
- N. D. Hesse, R. Lin, E. Bonnet, J. Cooper III, and R. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 3118 (2001).
- T. Isoda, T. Nakahara, K. Kusakabe, and S. Morooka, *Energy Fuels*, **112**, 1161 (1998).
- P. A. Jalil, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **65**, 185 (2002).
- D.P. Serrano, J. Aguado, and J.M. Escola, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1177 (2000).
- J. H. Flynn and L. A. Wall, *J. Research National Bureau Standards-A. Physics and Chemistry*, **70A**, 487 (1966).
- R. Ryoo and J. M. Kim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 711 (1995).
- Y. K. Park, J. S. Kim, J. K. Jeon, and J. M. Kim, *Submitted to Polym. Degrad. Stab.*