

EVA 수지 이용 연료유 생성을 위한 열분해 반응에서 실리카-알루미나 계열 무기물의 영향

박영철*[†], 최주홍*, 오세희*

*경상대학교 생명화학공학과 / 공학연구원

The Effects of Silica-Alumina Type Inorganic Compounds on the Pyrolysis Reaction of EVA to Produce Fuel-Oil

YOUNGCHEOL BAK*[†], JOOHONG CHOI*, SEHUI OH*

*Department of Chemical & Biological Engineering / Engineering Research Institute,
Gyeongsang National Univ. 501, Jinju-daero, Jinju 660-701

ABSTRACT

The effects of silica-alumina type catalysts addition on the thermal decomposition of ethylene vinyl acetate (EVA) resin have been studied in a thermal analyzer (TGA, DSC) and a small batch reactor. The silica-alumina type compounds tested were kaolinite, bentonite, perlite, activated clay and clay. As the results of TGA experiments, pyrolysis starting temperature for EVA resin had the 1st pyrolysis temperature range of 300~400°C and the 2nd pyrolysis temperature range of 425~525°C. The silica-alumina type catalysts did not affect the pyrolysis rate in EVA pyrolysis reaction. In the DSC experiments, addition of kaolinite and bentonite catalysts reduced the heat of fusion and heat of 2nd pyrolysis reaction. In the batch system experiments, the mixing of silica-alumina type catalysts enhanced the yield of fuel oil, and affected to the distribution of carbon numbers. In the silica-alumina type inorganic material used in this experiments, bentonite was the most effective from the pyrolysis heat, yields, and the characteristics of fuel oil.

KEY WORDS : EVA(에틸렌 비닐 아세테이트), Pyrolysis(열분해), Fuel oil(연료유), Silica-alumina type (실리카-알루미나형), TGA(열중량분석), DSC(시차주사열분석),

1. 서 론

국내 농업용 비닐은 주로 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)과 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA)를 원료로 하여 제조되고

있다. 용도에 따라 비닐하우스용, 멀칭용, 피복용 등으로 구분되어 사용된다.

사용되고 난 폐비닐의 발생량은 매년 꾸준히 증가하고 있고, 발생하는 폐비닐의 수거량도 꾸준히 증가하지만 폐비닐 발생량의 70% 미만이 수거되고 있다. 수거되는 폐비닐은 절단, 세척, 용융 공정을 거쳐 원자재로 다시 재생된다. 따라서 미처리된 폐

[†]Corresponding author : ycbak@gsnu.ac.kr

[접수일 : 2011.9.28 수정일 : 2011.10.11 게재확정일 : 2011.10.21]

비닐의 누적량이 매년 꾸준히 증가되고 있다. 폐비닐 유화는 폐기물 처리와 대체연료의 생산이 가능하므로, 환경 부하가 큰 전통적 에너지를 고효율 청정 에너지화 하는 신에너지 개념에도 부합하는 공정이다. 폐비닐의 열분해 유화반응은 반응최종온도와 가열속도에 따라서 생성되는 오일의 성상이 달라진다. 즉 폐비닐의 열분해 온도는 동일한 종류의 수지 원료라도 사용 첨가제의 종류, 고분자화 정도 등에 따라 차이를 보인다¹⁻⁵⁾.

폐비닐의 오일화 방법을 원리에 따라 구분하면 무촉매 열분해, 무촉매 열분해 후 생성물에 대한 촉매 접촉분해, 촉매접촉 열분해, 수소화분해, 수증기 개질(가스화), 산화분해 방법으로 구분된다⁶⁻⁸⁾. 폐비닐을 무촉매 열분해하는 경우 열분해 생성물은 탄소수가 큰 파라핀, 올레핀 화합물이 생성되며 왁스분이 포함되므로 상온에서 고상으로 되어 응축관을 막히게 한다. 따라서 폐비닐의 유화열분해 반응에는 생성물 중 왁스분과 같이 탄소수가 큰 물질을 탄소 수가 보다 적은 유분으로 경질화하기 위하여 촉매의 사용은 필수적이다.

촉매접촉 액상 분해공정에서는 촉매작용으로 반응온도가 상당히 낮아지나, 촉매가 녹은 고분자 물질로 둘러 쌓여 있어 탄소 침적이 심하여 빠르게 촉매 활성이 저하되므로 촉매를 일회밖에 사용하지 못한다. 경제성을 지닌 촉매 개발을 위하여 실리카-알루미나계열 촉매, 석탄회를 이용한 촉매, 폐FCC 촉매 등 촉매 이용에 대한 다양한 연구가 진행되었다⁹⁾. 여러 연구자들의 연구를 살펴보면 Marcilla 등¹⁰⁾은 LDPE 시료에 MCM-41, USY, ZSM-5 촉매를 첨가하여 TGA에서 실험한 결과 촉매 첨가 시 최대 열분해속도가 나타나는 온도(T_{max})가 낮아졌고 촉매 첨가량에 따라서도 37% 첨가 시까지 촉매의 영향이 나타났다. Kim 등¹¹⁾도 실리카-알루미나계열 촉매와 석탄회 등을 사용한 PE 촉매분해 실험을 하였다. Sakata 등¹²⁾은 430°C에서 PE에 대한 실리카-알루미나, ZSM-5, mesoporous silica 촉매 특성 실험을 하였다. Uddin 등¹³⁾은 LDPE, LLDPE, HDPE, XLPE 등 다양한 PE 수지에 대하여 실리카-알루미나 촉매를 사용한 촉매분해 실험을 하였다. Onu

등¹⁴⁾은 HZSM-5, PZSM-5 등의 zeolite 계열 촉매를 사용한 PE의 열분해 실험 결과 생성 오일은 탄소수 12 이하로 구성되는 대체 휘발유가 생성되었다. Manos 등¹⁵⁾은 C-27 Saponite와 zenith-N clay 촉매와 이들을 원료로 하여 제조한 pillared 촉매를 사용한 실험에서 clay 촉매가 zeolite 촉매보다 액체 선택성이 높고, 코우크스 생성도 감소되는 결과를 얻었다. Gobin과 Manos¹⁶⁾도 US-Y와 상업용 zeolite 계열 촉매, clay 등을 사용한 실험에서 US-Y와 zeolite 계열 촉매의 경우 산도가 높아 과잉으로 분해가 되어 분자량이 작은 기체 성분이 많이 생성되므로 액체 수율은 50% 이내로 낮게 나타나는 결과를 얻었다.

EVA 시료에 대하여는 Marcilla 등¹⁷⁾은 3종류의 EVA 시료에 HUSY, HZSM-5, HY zeolite 촉매를 첨가하여 TGA와 FTIR를 사용한 실험에서 MCM-41>HY>HUSY>HZSM-5>무촉매 순으로 열분해 온도를 감소시키는 촉매 효과가 나타남을 밝혔다. Serrano 등¹⁸⁾은 LDPE와 EVA 시료에 대하여 HZSM-5, Al-MCM-41, Al-SBA-15, TiAl zeolite 촉매를 사용하여 TGA 실험과 batch 반응기 실험을 하였다. 이와 같이 LDPE 시료를 사용한 실험 결과는 많지만, EVA를 사용한 연구는 그다지 많지 않다. 본 연구에서는 농업용 비닐수지의 원료로 많이 사용되는 EVA 수지에 대한 무촉매 열분해 실험과 이들 수지에 실리카-알루미나 계열 무기물을 첨가 했을때의 열분해 특성과 연료유 특성 변화에 대하여 연구를 수행하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 재료

본 연구에서는 EVA 비닐수지의 유화반응 시의 실리카-알루미나 계열 무기물의 영향을 파악하기 위하여 알갱이형 EVA수지(LG대산유화, VA = 12%, 수평균분자량 = 29,000, 중량평균분자량 = 113,000, 밀도 = 0.93 g/cm³)를 시료로 사용하였다.

실리카-알루미나 계열 천연무기물로는 고성 황토, 산청 카올리나이트, 경주 벤토나이트, 중국 수입산 퍼라이트와 시약급인 활성 백토 등이 사용되었다. 퍼라이트는 고온·고압 상태에서 팽창 시킨

Table 1 Chemical composition of silica-alumina type compounds

Type	Composition (%)				
Composition (%)	Kaolinite	Bentonite	Perlite	Activated clay	Clay
SiO ₂	48.5	62.99	55.33	68.2	45.2
Al ₂ O ₃	31.5	22.13	25.31	13.0	26.9
Fe ₂ O ₃	2.5	6.69	1.54	6.0	13.9
TiO ₂	0.1		0.13		1.3
CaO	2.2	2.87	1.58	0.5	0.02
MgO	0.2	0.85	0.46	1.7	0.94
K ₂ O	0.8	1.03	9.40	0.5	0.33
Na ₂ O	0.8	3.27	6.04	0.5	
MnO			0.10		0.08
P ₂ O ₅			0.07		
Loss of ignition	13.4			9.0	11.33

시료를 사용하였다. EVA와 무기물 촉매의 접촉을 보다 원활하게 하기 위하여 촉매는 80mesh(180 μ m) 이하로 분쇄하여 사용하였다. 사용된 실리카-알루미나 계열 무기물에 대한 화학성분은 Table 1과 같다. 촉매와 수지를 혼합하기 위하여 내부혼합기(internal mixer)가 사용되었다. 촉매가 무게비로 10% 되도록 수지와 예비 혼합하고 혼합기의 온도를 150 $^{\circ}$ C로 가열 용융시킨 후 15분간 혼합하여 촉매 혼합 수지를 만들었다.

2.2 실험 장치 및 실험 방법

열분해반응에서 소량의 시료를 사용하여 촉매의 영향을 신속하게 파악하기 위하여 열중량 분석기(TGA2050, TA instrument)를 이용한 열중량 분석과 시차주사열량계(SDT 2960, TA instrument)를 이용하여 열량 변화를 관찰하였다. 분위기 기체는 질소를 사용하였으며, 가스 내의 미량 수분 제거를 위하여 무수 황산칼슘 트랩을 설치하였다.

TGA 실험은 약 5mg의 혼합 시료를 시료접시에 올려 놓고 30분간 질소 기체를 100cm³/min로 흘려 내부 공기를 치환시킨 뒤, 5~40 $^{\circ}$ C/min의 승온속도로 650 $^{\circ}$ C까지 비등온으로 가온하면서 시료의 중량변화를 측정하였다. DSC 실험에서도 혼합 용융

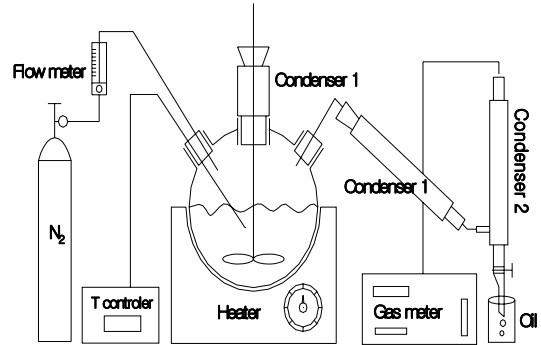


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

시료를 약 5mg 정도 시료로 사용하였고, 반응기 내의 기존 공기를 분위기 기체인 질소와 교체하기 위하여 질소를 100cm³/min 유속으로 30분 가량 흘려 보냈다. 시료의 안정화와 분위기 기체 교체가 끝나면 승온속도 5 $^{\circ}$ C/min로 상온에서 650 $^{\circ}$ C까지 비등온으로 가온하여 열량 변화를 측정하였다.

회분식 열분해 실험 장치는 250cm³ 삼구 플라스크에 외부 가열 히터를 사용하여 Fig. 1과 같이 구성하였다. 내부에는 회전 교반기를 설치하였고, 질소 유입구를 설치하여 내부를 질소로 치환시켰으며, 온도계를 설치하여 내부온도를 조절하였다. 열분해 가스를 응축하기 위하여 응축기를 2개 설치하고 최종 가스메타를 통하여 미응축 생성가스를 측정하였다. 실험은 회분식 반응기 안에 EVA 수지나 촉매와 용융 혼합 시료 100g을 넣고 산소의 유입을 막고 발생하는 가스를 운반하기 위해 질소를 100cm³/min 흘려주며 420 $^{\circ}$ C에서 열분해 유화반응 실험을 하였다.

반응기 내부의 수지가 용융되면 교반기를 이용하여 200rpm의 속도로 교반 시켜주었다. 반응기에서 나오는 가스는 응축기를 거치면서 액체 상태로 전환되는데, 이때 EVA를 분해할 때 나오는 왁스가 응축기 내부에서 축적되지 않도록 하기 위하여 1차 응축기는 실온으로 유지하였고 2차 응축기는 미응축 가스가 발생되지 않도록 순환항온수조(RBC-10, JEIO TECH)를 이용하여 2 $^{\circ}$ C의 냉각수가 흐르도록 하였다. 실험이 진행되는 동안 2차 응

Table 2 Analysis conditions of G.C

Contents	Condition
Injection	split 10: 1, 360°C, 1 μL
Carrier gas	He, constant flow 2.2 mL/min
Oven program	40°C to 340°C at 5°C/min, 340°C for 10 min
Detector	FID, 340°C
Sample	1 % in CS ₂

축기를 통과한 미응축 가스들은 습식 가스 유량계 (Human & Nature Technology)에서 누적량이 측정되었다. 각 시간 별로 응축된 액체 생성물은 무게를 달아 액체 수율 변화를 구하였다. 실험이 완료되면 분해되지 않고 남아있는 고체물질의 무게를 달아 잔존 고체 수율을 구하였다.

생성 연료유의 탄소수를 분석하기 위하여 G.C. (HP 6890)가 사용 되었다. 사용 컬럼은 zebron ZB-1(30m x 0.32mm x 0.25μm)이며 분석 조건은 Table 2와 같다. 표준물질로는 RESTEK D 2887 calibration mix(C₆ ~ C₄₄)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열분석 반응

EVA수지를 사용한 경우의 열중량 분석 결과가

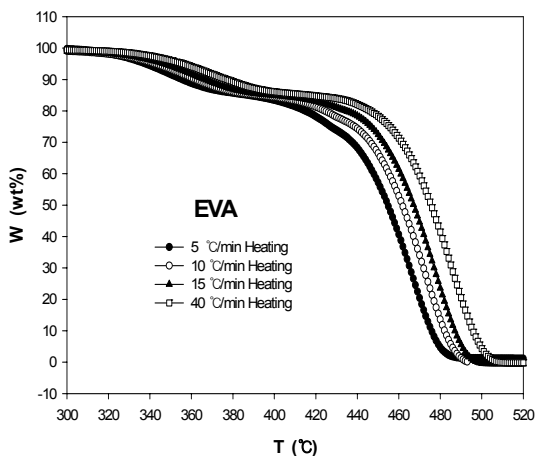


Fig. 2 TGA curves for EVA resin at various heating rates

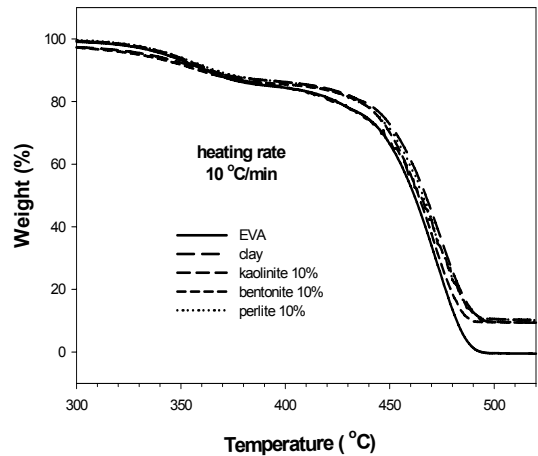


Fig. 3 Effects of silica-alumina type compounds on the pyrolysis reaction of EVA in TGA

Fig. 2에 있다. EVA수지의 경우 LDPE수지에 vinyl acetate가 12% 첨가되므로 열분해 특성도 300~400°C 영역에서 일차적인 vinyl acetate의 분해 현상이 나타나고, 425~525°C 근처에서 이차적인 LDPE의 열분해 반응이 이루어져 전체적인 열분해 반응이 완결되었다. DTG 곡선 분석에서도 T_{max} 온도가 2개 영역에서 각각 나타나 vinyl acetate가 분해 될 때의 T_{max} 온도인 T_{max1} 의 경우 가열속도 5°C/min 일 때 350°C, 10°C/min 일 때 357°C, 15°C/min 일 때 367°C, 40°C/min 일 때 369°C로 나타났다. T_{max2} 의 경우 가열속도 5°C/min 일 때 466°C, 10°C/min 일 때 473°C, 15°C/min 일 때 478°C, 40°C/min 일 때 485°C로 나타났다. EVA에 실리카-알루미나계 무기물 중 황토, 카올리나이트와 벤토나이트, 퍼라이트를 첨가하여 실험한 결과가 Fig. 3에 있다. 400°C에서 EVA수지만의 경우 열 분해량은 15.6%였고 황토 첨가 시 15.3%, 카올리나이트 첨가 시 17.2%, 벤토나이트 첨가 시 16.1%, 퍼라이트 첨가 시는 15.3%였다.

450°C에서 EVA수지만의 경우 열 분해량은 33.5%였고 황토 첨가 시 30.2%, 카올리나이트 첨가 시 35.8%, 벤토나이트 첨가 시 33.2%, 퍼라이트 첨가 시는 32.2%로 나타나, 실리카-알루미나 계열의 촉

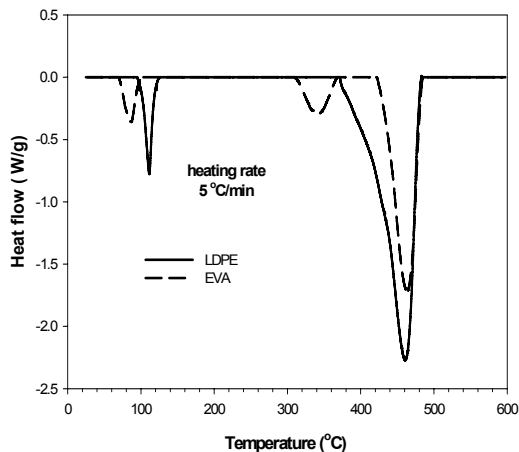


Fig. 4 Comparison of DSC curves for LDPE and EVA resin

매의 경우 반응성에 크게 기여하지 못하는 것을 알 수 있었다.

융해 개시온도와 열분해온도 및 융해열, 열 분해열을 비교하기 위한 EVA수지와 LDPE수지에 대한 시차주사열량분석기 실험 결과가 Fig. 4에 있다. 이것은 시료의 열분해에 따른 기준선의 변화가 발생하므로 이를 보정한 결과이다. LDPE수지의 경우 95°C에서 융해가 시작되었으나, EVA수지의 경우 70°C에서 융해가 시작되었다. 또한 LDPE수지에서는 371.7°C에서 열분해가 시작되었으나 EVA수지의 경우 TGA곡선에서와 같이 VA의 열분해가 309.9°C에서부터 먼저 시작 된 후 421°C에서의 PE의 2차 열분해가 시작되는 것을 알 수 있다.

EVA에 실리카-알루미나 계열의 촉매가 첨가된 경우의 열흐름이 Fig. 5에 있다. 전체적으로 실리카-알루미나 계열의 촉매가 첨가되는 경우에도 EVA 단일시료와 같은 형태로 1차, 2차 열분해 특성을 나타내는 것을 볼 수 있다. 각 구간의 특성온도와 필요한 열을 정리하여 Table 3에 나타내었다. EVA에 카올리나이트가 첨가된 경우 융해 개시온도는 78.3°C, 벤토나이트가 첨가된 경우 78.9°C, 퍼라이트가 첨가된 경우 77.1°C로 나타나 EVA의 경우 70°C에 비하여 융해 개시온도가 다소 지연되는 것을 알 수 있다. 그러나 황토가 첨가 된 경우에는 69.6°C로

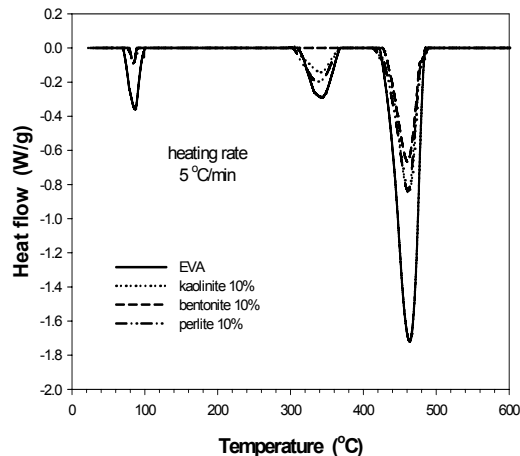


Fig. 5 Effects of silica-alumina type compounds on the heat flow of pyrolysis reaction of EVA

EVA수지만의 경우와 유사하였다. 융해열은 카올리나이트가 첨가된 경우 7.98J/g, 벤토나이트가 첨가된 경우 7.06J/g, 퍼라이트가 첨가된 경우 7.48J/g으로 나타나, EVA만의 경우 33.6J/g에 비하여 융해에 필요한 열을 낮추는 효과가 있다. 황토가 첨가된 경우 27.9J/g으로 다소 효과가 미미하게 나타났다. 실리카-알루미나 계열 촉매가 첨가된 시료에서 VA가 열분해되는 1차 열분해 온도는 305~310°C 범위로 나타나, EVA 수지만의 경우의 309.9°C와 비교될 수 있다. 1차 열분해열은 퍼라이트 첨가시

Table 3 Effects of silica-alumina type catalyst on the heat of fusion and heat of pyrolysis of EVA

Material (catalyst)	Melting point(°C)	Heat of fusion (J/g)	1st pyrolysis point(°C)	Heat of 1st pyrolysis (J/g)	2nd pyrolysis point(°C)	Heat of 2nd pyrolysis (J/g)
EVA	70.0	33.6	309.9	58.1	421.0	328.6
EVA (kaolinite)	78.3	7.98	308.8	58.48	434.1	297.7
EVA (bentonite)	78.9	7.06	309.0	57.5	432.8	223.8
EVA (perlite)	77.1	7.48	305.0	87.65	431.5	301.9
EVA (clay)	69.6	27.9	310.4	31.0	429.6	291.9

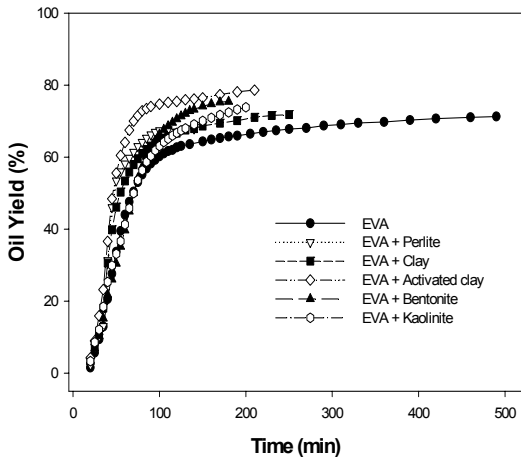


Fig. 6 Effects of silica-alumina type compounds on the oil yield of batch reaction of EVA

87.7J/g으로 다른 시료의 57.5~58.5J/g 보다 다소 높게 나타났으나, 황토가 첨가 된 경우 31J/g로 1차 열분해열이 매우 감소되었다. PE가 열분해되는 2차 열분해 개시온도는 EVA만의 경우 421℃이었으나 실리카-알루미나 계열 촉매가 첨가되는 경우 430~434℃ 범위로 나타났다. 2차 열분해열은 EVA만의 경우 328.6J/g이었으나, 벤토나이트 첨가 시 223.8J/g, 카올리나이트 첨가 시 297.7J/g, 퍼라이트 첨가 시 301.9J/g, 황토 첨가 시 291.9J/g으로 나타나 실리카-알루미나 계열 촉매 첨가는 2차 열분해열을 낮추는 효과를 보였다.

3.2 회분식 열분해 반응

420℃에서 EVA시료에 대한 회분식 실험에서의 실리카-알루미나 계열 촉매 특성을 나타내는 결과가 Fig. 6에 있다. 여기서 100분 경과 시의 오일 수율은 EVA시료에서는 60.2%, 퍼라이트 촉매 첨가 시 67%, 황토 첨가시 64.6%, 활성백토 첨가시 74%, 벤토나이트 첨가시 66.3%, 카올리나이트 첨가시 63.1%로 나타났다. 또한 최종수율은 EVA시료에는 71.3%, 퍼라이트 촉매 첨가시 67.9%, 황토 첨가시 71.8%, 활성백토 첨가시 78.6%, 벤토나이트 첨가시 75.5%, 카올리나이트 첨가시 73.9%로 나타나, 실리

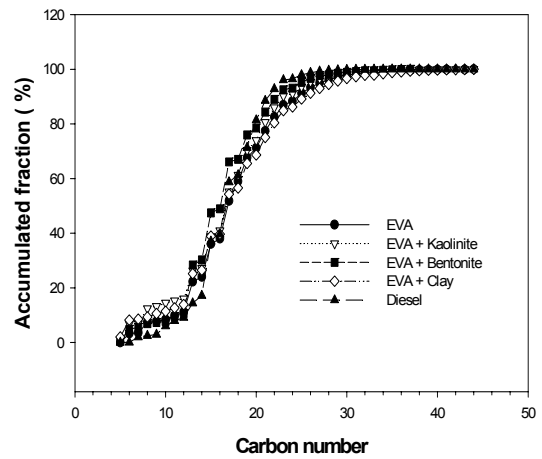


Fig. 7 Effects of silica-alumina type compounds on the carbon number of fuel oil obtained from EVA pyrolysis in batch reactor

카-알루미나 계열 촉매 중에서 오일 수율 면에서는 활성백토가 가장 우수하였다.

EVA와 실리카-알루미나 계열 촉매 첨가 열분해 시 생성된 오일에 대한 분석 결과가 Fig. 7에 있다. 휘발유 기준인 C₁₂ 이하의 성분을 살펴보면 EVA의 경우 11.2%, 카올리나이트 첨가 시 16.0%, 벤토나이트 첨가시 10.6%, 황토 첨가 시 13.9%로 나타나 카올리나이트 첨가 시 다소 낮은 분자량의 오일이 생성됨을 알 수 있다. 경유 기준인 C₂₃ 이하의 경우 EVA 86.9%, 카올리나이트 90.2%, 벤토나이트 92.5%, 황토 첨가 시 84.9%로 나타나 카올리나이트나 벤토나이트 촉매를 사용하면 경유 성분이 주성분으로 요구되는 연료유 제조에는 유리할 것으로 예상된다.

4. 결 론

페비닐의 원료인 EVA 수지에 실리카-알루미나 계열의 무기물이 첨가될 경우 유화 반응에 미치는 영향을 열분석기와 회분식 반응기에서 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) TGA 실험에서 실리카-알루미나 계열 무기물은 반응속도 개선에는 영향을 미치지 않았다.

- 2) DSC 실험에서 용해에 필요한 용해열은 EVA 수지 만의 경우보다 카올리나이트나 벤토나이트가 첨가된 경우 용해열을 낮추는 효과를 보였다. VA가 열분해되는 1차 열분해에 소요되는 1차 열분해열은 황토가 첨가 된 경우 매우 감소되었다. PE가 열분해되는 2차 열분해열은 실리카-알루미나 계열 촉매 첨가 시 EVA 수지 만의 경우보다 낮추는 효과를 보였다.
- 3) 회분식 반응기에서 100분 경과 시의 오일 수율은 EVA시료에서는 60.2%, 퍼라이트 촉매 첨가 시 67%, 황토 첨가시 64.6%, 활성백토 첨가시 74%, 벤토나이트 첨가시 66.3%, 카올리나이트 첨가시 63.1%로 나타났고, 최종수율은 EVA시료에서는 71.3%, 퍼라이트 촉매 첨가시 67.9%, 황토 첨가시 71.8%, 활성백토 첨가시 78.6%, 벤토나이트 첨가시 75.5%, 카올리나이트 첨가시 73.9%로 나타나, 실리카-알루미나 계열 촉매 중에서 오일 수율 면에서는 활성백토가 가장 우수하였다.
- 4) 탄소분석에서는 휘발유 기준인 C_{12} 이하의 성분을 살펴보면 EVA의 경우 11.2%, 카올리나이트 첨가 시 16.0%, 벤토나이트 첨가시 10.6%, 황토 첨가 시 13.9%로 나타나 카올리나이트 첨가 시 다소 낮은 분자량의 오일이 생성됨을 알 수 있다. 경유 기준인 C_{23} 이하의 경우 EVA 86.9%, 카올리나이트 90.2%, 벤토나이트 92.5%, 황토 첨가 시 84.9%로 나타나 카올리나이트나 벤토나이트 촉매를 사용하면 경유 성분이 주성분으로 요구되는 연료유 제조에는 유리할 것으로 예상된다.

후 기

SDT 분석을 한 한국기초과학지원연구원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) G. Elordi, M. Olazar, G. Lopez, M. Amutio, M. Artetxe, R. Aguado, and J. Bilbao, "Catalytic

- pyrolysis of HDPE in continuous mode over zeolite catalysts in a conical spouted bed reactor", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 85, No. 1-2, 2009, pp. 345-351.
- 2) J. J. Park, K. Park, J. W. Park, and D. C. Kim, "Characteristics of LDPE pyrolysis", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 19, No. 4, 2002, pp. 658-662.
- 3) N. P. Jang, J. W. Park, and G. Seo, "Liquid-phase degradation of waste agricultural film over used-FCC catalyst", *HWAHAK KONGHAK*, Vol. 41, No. 6, 2003, pp. 694-699.
- 4) G. Seo, "FCC 공정 폐촉매로부터 폐고분자 물질의 액상 분해용 촉매의 제조 방법과 이 촉매를 이용한 폐고분자 물질의 분해 특성", 공개특허, 2003, 특2003-0035638.
- 5) G. Seo, "폐고분자 물질의 액상 분해용 촉매의 제조 방법 및 이를 이용한 분해 방법", 공개특허, 2002, 특2002-0046027.
- 6) D. W. Park, "폐플라스틱 분해용 촉매 및 이 촉매를 이용한 폐플라스틱의 분해 반응", 공개특허, 2000, 특2000-0043100.
- 7) K. H. Lee and D. H. Shin, "Influence of plastic type and pyrolysis of waste thermoplastics into oil recovery", *J. Korea Society of Waste Management*, Vol. 21, No. 6, 2004, pp. 646-661.
- 8) D. C. Kim and J. K. Woo, "Effect of thermal and catalytic decomposition condition on decomposition lapse time and oil quality in plastic wastes into fuel oil", *J. of KSEE*, Vol. 26, No. 11, 2004, pp. 1232-1237.
- 9) J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola, and A. Peral, "Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 85, No. 1-2, 2009, pp. 352-358.
- 10) A. Marcilla, M. Beltran, and J. A. Conesa, "Catalyst addition in polyethylene pyrolysis Thermogravimetric study", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 58-59, 2001, pp.

- 117-126.
- 11) D. C. Kim, J. K. Woo, and N. S. Nho, "Evaluation of oil quality in thermal and catalytic decomposition of waste plastics into fuel oil", 한국폐기물학회지, Vol. 22, No. 8, 2005, pp. 765-773.
 - 12) Y. Sakata, M. A. Uddin, and A. Muto, "Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 51, No. 1-2, 1999, pp. 135-155.
 - 13) M. A. Uddin, K. Koizumi, K. Murata, and Y. Sakata, "Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil", Polymer Degradation and Stability, Vol. 56, No. 1, 1997, pp. 37-44.
 - 14) P. Onu, C. Vasile, S. Ciociltan, E. Iojoiu, and H. Darie, "Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 49, No. 1-2, 1999, pp. 145-153.
 - 15) G. Manos, I. Y. Yusof, N. Papayannakos, and N. H. Gangas, "Catalytic Cracking of Polyethylene over Clay Catalysts. Comparison with an Ultrastable Y Zeolite", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 40, No. 10, 2001, pp. 2220-2225.
 - 16) K. Gobin, and G. Manos, "Polymer Degradation to Fuels over Microporous Catalysts as a Novel Tertiary Plastic Recycling Method", Polymer Degradation and Stability, Vol. 83, No. 2, 2004, pp. 267-279.
 - 17) A. Marcilla, A. Gomez, and S. Menargues, "TGA/FTIR Study of the Evolution of the Gases Evolved in the Catalytic Pyrolysis of Ethylene-vinyl Acetate Copolymers. Comparison among Different Catalysts", Polymer Degradation and Stability, Vol. 89, No. 3, 2005, pp. 454-460.
 - 18) D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, E. Garagorri, J. M. Rodriguez, L. Morselli, G. Palazzi, and R. Orsi, "Feedstock recycling of agriculture plastic film wastes by catalytic cracking", Applied Catalysis, B Environmental, Vol. 49, No. 4, 2004, pp. 257-265.
 - 19) 주은선, 박영철, 송민근, 손승우, "수소 연료 생산의 효율 향상을 위한 초음파 응용에 관한 연구", 한국수소 및 신에너지 학회논문집, Vol. 14, No. 3, 2003, pp. 15-22.