

활성탄소섬유에 의한 SO₂와 NO 제거특성

박병배[†] · 이보성

충남대학교 화학공학과

(1998년 1월 15일 접수, 1998년 12월 16일 채택)

The Removal of SO₂ and NO by Activated Carbon Fibers

Byung-Bae Park[†] and Bo-Sung Rhee

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

(Received 15 January 1998; accepted 16 December 1998)

요 약

활성탄소섬유를 이용한 모델배기가스로부터의 SO₂와 NO 제거 실험을 공정변수에 따라 수행하였다. SO₂ 제거 특성은 PAN계 활성탄소섬유가 Pitch계 활성탄소섬유에 비해 우수하였으며, 낮은 온도(20 °C)와 높은 수분함량(20 vol% 이하)에서 보다 큰 활성을 보였다. NO 제거 특성은 Pitch계 활성탄소섬유가 PAN계 활성탄소섬유에 비해 우수했으며, NH₃의 존재에 따라 4배 큰 활성을 나타냈고 NH₃/NO 몰비는 1, 높은 산소농도(15 vol% 이하)에서 큰 NO 전환율을 보였지만, 반응 온도의 상승과 수분의 존재는 전환율의 감소를 가져왔다.

Abstract—The removal characteristics of SO₂ and NO, contained in simulated flue gas according to process conditions were investigated by Activated Carbon Fibers. For SO₂ removal, PAN-ACF exhibited superior activity to pitch-ACF. The catalytic activity increased by H₂O concentration (below 20 vol%) and at the lower temperature near 20 °C. For NO removal, pitch-ACF exhibited superior activity to PAN-ACF. The ACF exhibited four times higher activity for NO reduction with NH₃ than without NH₃ at NH₃/NO feed ratio (=1) to the reactor and high O₂ concentration (below 15 vol%). However, nitric oxide reduction also strongly inhibited by humidity and at the higher reaction temperature.

Key words: SO₂ and NO Removal, PAN-ACF, Pitch-ACF

1. 서 론

경제의 고도 성장에 따른 파급효과로서 대기오염, 수질오염 등의 환경오염이 날로 심각해지면서, 특히 화력발전소, 공장의 보일러 등 고정발생원 및 자동차 등 이동발생원에서 배출되는 배기가스 중의 황산화물, 질소산화물, 매연 등의 고효율 제거법 개발이 중요한 과제가 되고 있다[1, 2].

배기가스 중 황산화물과 질소산화물의 저감 공정을 살펴보면, 황산화물 저감공정으로는 연소전, 후의 처리가 있는데 물리적 제거, 연료의 교체, 습/건식세정 등이 있다[3]. 이중 건식공정은 습식세정(wet scrubbing)보다 폐수처리 장치의 설치가 필요치 않아 투자비가 훨씬 싸며 또한 질소산화물과의 동시제거도 가능하다는 잇점을 가지고 있다.

또한, 질소산화물을 저감하는 방법에는 연소개선법과 배연탈질법이 있다[4]. 연소개선법은 연소조건과 연소방법 변경에 의한 질소산화물 저감방법이다. 배연탈질 방법은 연소시 생성된 질소산화물을 흡수, 산화, 환원, 흡착, 분해 등의 공정을 통해 처리하는 방법으로 배연탈질 공정을 크게 분류해 보면 촉매분해법, 선택적 촉매환원법, 선택적 비촉매환원법, 비선택적 촉매환원법 등이 있다. 주요 공정으

로는 선택적 비촉매환원법과 선택적 촉매환원법을 들 수 있는데, 선택적 촉매환원 공정이 탈질공정의 많은 부분을 차지하고 있으며, 가장 진보된 공정이지만 이 공정이 갖는 촉매에 의한 2차오염, 재생성, 비용 등의 문제를 가지고 있다. 선택적 비촉매환원법을 이용한 공정은 설비의 설치가 쉽고, 설치비가 저렴하여 설치기간이 짧다는 잇점이 있지만, 촉매를 사용하지 않기 때문에 고온에서 환원반응을 수행해야 하고 제거효율이 낮다는 단점도 가지고 있는데 이의 해결을 위한 방법의 개발이 필요하다.

따라서, 건식공정과 선택적 비촉매환원법에서 재생가능한 우수한 흡착제의 필요성이 중요하게 부각되고 있는데, 그것은 황산화물을 90% 이상을 제거하고 운영비용이 적어야 하며 반면에 압력손실이 없고, 2차 공해를 유발하지 않아야 한다. 하지만 지금까지 제안된 공정은 운영비가 매우 큰 편이다. 그 이유로는 흡착제의 물리적 특성저하, 환원가스의 과소비, 흡착과 재생단계사이의 큰 온도차 등을 들 수 있다. 따라서, 최근에는 낮은 온도에서 재생되며 더 적은 환원가스 소비를 보이는 강력한 흡착제의 개발이 목표가 되고 있다.

이를 위해 황산화물과 질소산화물의 제거를 위한 촉매와 흡착제로서 활성탄소를 이용하고자 하는 다양한 연구가 많은 연구자들에 의해 수행되어 왔다[5-10]. 하지만, 탄소표면위의 SO₂, NO 흡착과 흡착된 SO₂의 산소에 의한 산화와 NO의 NH₃에 의한 환원특성은 충

[†]E-mail: bbpark@hanbat.chungnam.ac.kr

분히 설명되어지지 않았는데 이는 탄소표면이 매우 복잡하고 그 특성이 제조되는 방법에 따라 다르기 때문이다. 주어진 활성탄소의 흡착과 촉매적 거동은 원료물질에 따른 화학적 성질(조성비)과 제조방법에 따라 나타나는 활성탄소표면의 표면구조(표면관능기, 세공구조 등)에 따라 다양하게 나타날 수 있기 때문이다.

또한, 사용되는 활성탄소의 형태에 따른 특성을 보면, 보다 강력한 흡착제로서 활성탄소섬유의 사용이 기존의 활성탄에 비해 여러 잇점을 갖는데, 큰 비표면적, 균일하고 좁은 세공분포, 빠른 흡/탈착 속도 등을 보임에 따라 흡착특성의 향상을 기대할 수 있을 것이다. 그리고 기존의 연구를 통하여 활성탄소에 대한 NO의 반응성은 SO₂에 비해 낮다는 것이 발표되었다[11-12]. 따라서 활성탄소 공정이 SO₂와 NO계의 효과적 제거를 위해서는 NO 제거에 관한 탄소의 촉매적 활성을 증가시키는 것이 필요하다.

따라서, 본 연구는 SO₂와 NO의 제거를 위해 다양한 특성을 갖는 핏취계와 PAN계 활성탄소섬유를 가지고 이들의 제거활성을 알아보면서 제거반응에서 공정변수인 반응온도, 산소, 증기농도, NH₃/NO 몰비 등의 영향에 관해서도 관찰하여 보았다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 실험에 사용된 활성탄소섬유는 원료에 따라 핏취계와 PAN계 활성탄소섬유를 사용하였다. 각각 핏취계와 PAN계 탄소섬유를 활성화 장치를 통하여, 활성화온도 850 °C에서 활성제로 증기를 사용하여 반응시간에 따라 제조된 것이다. 이들이 갖는 원소분석치와 흡착특성치를 Table 1에 나타내었다.

2-2. 실험장치 및 방법

각 특성별로 제조되어진 핏취계와 PAN계 활성탄소섬유 1g을 고정층 반응기에 넣고 이를 통해 각 조건에 따라 저농도 표준 NO, SO₂ 혼합가스를 주입(NO 400 ppm, SO₂ 1,000 ppm)하게 되는데 이때의 공정

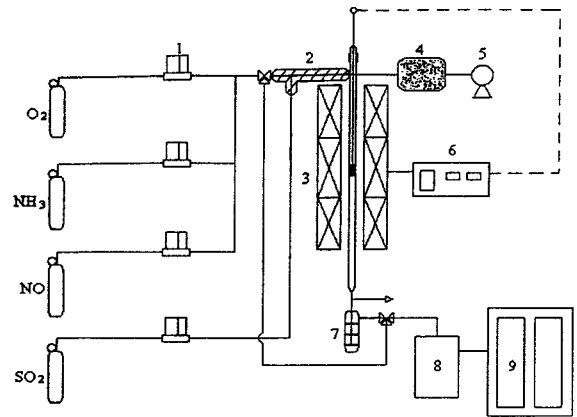


Fig. 1. A schematic diagram of experimental apparatus for SO₂/NO removal.

1. Mass flow controller
2. Preheater
3. Furnace
4. Steam generator
5. Peristaltic pump
6. PID controller
7. NH₃ trap
8. Gas sampler
9. Gas analyzer

변수를 Table 2에 정리해 놓았고, 장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

표준 NO, SO₂ 혼합가스는 표준연구소에서 각 농도에 따라 주문, 제작한 가스를 사용하였으며 주입되는 암모니아, NO, SO₂, O₂ 등은 mass flow controller를 통하여 반응기에 주입되며, 수증기의 양은 steam generator에 들어가는 물의 양을 미량펌프로 조절하였다.

실온이 아닌 반응온도에서 제거반응을 수행할 경우에는 각 주입 가스를 예열기에 통과시켜 반응온도와 같은 온도로 예열시킨 후 시행하였다. NO제거반응에서 반응후 배출되는 NH₃가스는 분석기 전에 4% boric acid용액에 의해 제거되어진다. 반응후의 각 유해가스의 농도는 ECOM A PLUS(미국) 분석기에 의해 측정되어지는데 시간에 따라 농도는 자동 저장된다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 순수 활성탄소섬유의 세공특성에 의한 영향

각 특성별로 제조되어진 PAN과 핏취계 활성탄소섬유에 대한 SO₂,

Table 1. Properties of PAN- and pitch-based activated carbon fibers used

	Elemental analysis				Surface area m ² /g	Pore volume cm ³ /g
	C	H	N	O		
PAN-1	82.7	1.6	3.3	12.4	453	0.32
2	83.3	1.4	1.2	14.1	614	0.36
3	83.8	1.3	1.4	13.5	805	0.41
Pitch-1	90.6	0.9	0.6	7.9	1135	0.57
2	91.8	0.8	0.4	7.0	1432	0.71
3	92.4	0.6	0.3	6.7	1760	0.84

Table 2. Experimental conditions for SO₂/NO removal

SO ₂ removal:	
SO ₂ concentration	1,000 ppm
H ₂ O concentration	0-30 vol%
O ₂ concentration	0-15 vol%
Reaction temperature	20-150 °C
NO removal:	
NO concentration	400 ppm
NH ₃ concentration	400 ppm
NO/NH ₃ ratio	0.5, 1, 2
H ₂ O concentration	0-30 vol%
O ₂ concentration	0-15 vol%
Reaction temperature	20-150 °C

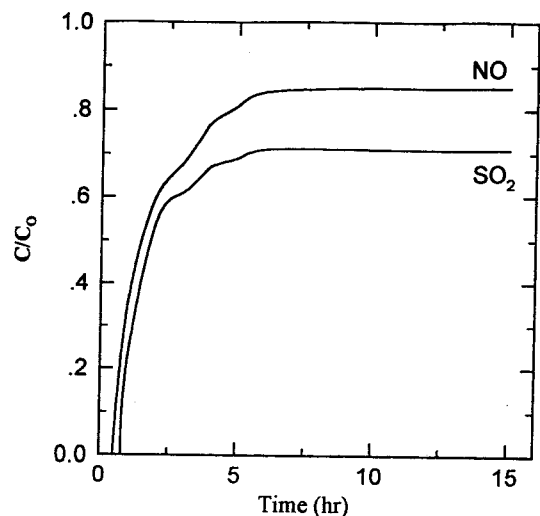


Fig. 2. Breakthrough profiles of SO₂ and NO over ACF(Pitch-1).

SO₂: 1,000 ppm, NO: 400 ppm, O₂: 5 vol%, reaction temp.=20 °C

NO 제거특성을 관찰하기 위해 활성탄소섬유를 포함하는 고정층 흐름반응기에 모델배기가스를 조성별로 250 ml/min의 유속으로 각각 흘려보내면서 반응온도에 따라 SO₂, NO의 농도분포를 관찰하였다.

Fig. 2는 H₂O를 포함하지 않고 반응온도 20 °C에서 1,000 ppm SO₂, 5 vol% O₂와 NO 400 ppm, 5 vol% O₂ 모델배기가스를 펴취계 활성탄소섬유(Pitch-1)에 통과시켰을 때 SO₂와 NO의 파과곡선(break-through curve)을 나타낸 것이다. 이것은 순수 활성탄소섬유의 기공특성에 따른 SO₂와 NO의 제거특성을 알아보기 위한 것인데, 파과 시간(T_b)은 각각 0.8, 0.5 hr이었으며 약 5 hr 후의 평형농도에서 30 %, 14 % 정도의 SO₂와 NO 제거특성을 보였다. 활성탄소섬유 자체도 높은 흡착능력을 가지고 있어 SO₂와 NO에 대한 제거효과를 나타내지만 만족할 만한 수준은 아니며 특히 환원제 NH₃가 존재하지 않는 NO의 제거효율은 매우 낮은 것을 알 수 있었다.

3-2. 원료물질에 따른 영향

Fig. 3, 4에는 원료물질에 따른 제거효율을 알아보기 위해 PAN계와 펴취계 활성탄소섬유들에 대한 SO₂와 NO의 파과곡선을 나타내었다. SO₂에 대한 파과곡선을 보면 PAN계 활성탄소섬유들의 파과시간은 약 0.7-1.3 hr 정도로 활성탄소섬유가 갖는 비표면적과 세공부피의 증가에 따라 파과시간이 길어졌으며, 안정농도범위에서 SO₂를 약 77 % 제거함을 볼 수 있는 반면에, 펴취계 활성탄소섬유의 경우 파과시간은 약 0.5 hr이고 약 64 %의 제거효과를 나타내고 있다. 따라서, SO₂ 제거에 대한 효율은 펴취계 활성탄소섬유가 큰 비표면적을 갖음에도 불구하고 PAN계 활성탄소섬유가 더 크다는 것을 알 수 있다.

하지만, NO 파과곡선에서의 경향성은 이와 반대의 결과를 보여 주고 있다. 각각의 경우, PAN계 활성탄소섬유의 경우 파과시간이 약 1.2 hr이며 출구에서의 전환율이 60 % 정도인 반면, 펴취계 활성탄소섬유들의 경우 파과시간은 1.5-2.5 hr이었으며, 전환율은 암모니아를 환원제로 쓸 경우와 그렇지 않은 경우에 대해 Pitch-1과 Pitch-2 활성탄소섬유상에서 약 80-85 %와 23-33 %로 나타났다. 이는 위의 SO₂에 제거효율에서와 반대로 NO에 대한 제거에서 펴취계 활성탄소섬유가 더 큰 제거효율을 보인다는 것을 나타내 준다. 20 °C의 낮은 온도에서는 NO가 암모니아와 반응하여 암모니아 질산염을 생성하므로 초기 일정시간 NO는 거의 대부분이 이로 전환됨을 알 수 있다.

또한, 활성탄소섬유를 통한 SO₂와 NO의 제거에서, Fig. 2의 결과

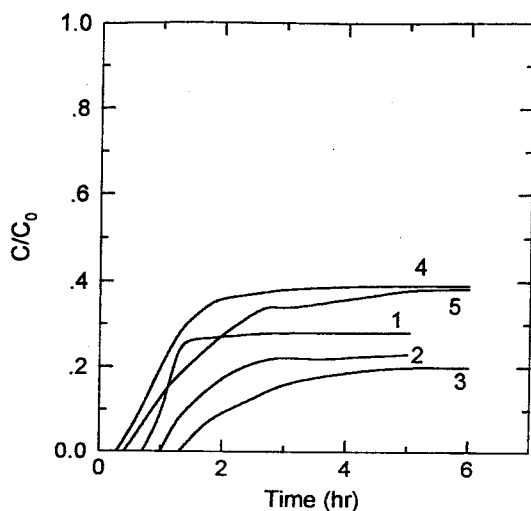


Fig. 3. Breakthrough profiles of SO₂ over PAN and Pitch-based ACFs. SO₂: 1,000 ppm, O₂: 5 vol%, H₂O: 5 vol%, reaction temp.=20 °C
1. PAN-1, 2. PAN-2, 3. PAN-3, 4. Pitch-1, 5. Pitch-2

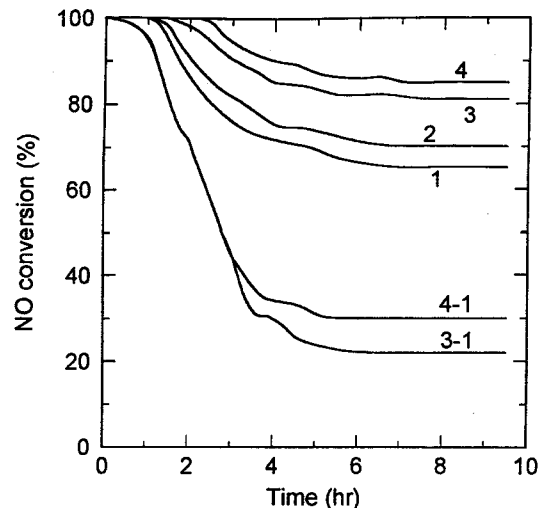


Fig. 4. Breakthrough profiles of NO over PAN and Pitch-based ACFs. NO: 400 ppm, NH₃: 400 ppm(mole ratio: 1/1)
O₂: 5 vol%, reaction temp.=20 °C
1. PAN-1, 2. PAN-2, 3. Pitch-1, 4. Pitch-2, 3-1, 4-1(Pitch-1, 2 without NH₃, respectively)

와 비교할 때 H₂O농도를 5 vol%로 비교적 적은 농도증가에도 H₂O가 존재하지 않았을 때에 비해 SO₂에 대한 제거효율의 뚜렷한 증가를 볼 수 있었는데 이는 H₂O의 첨가가 SO₂의 제거를 위해 중요한 역할을 한다는 것과, 환원제로 암모니아를 쓸 경우 NO의 전환율이 크게 증가함을 알 수 있었다.

이들 PAN계와 펴취계 활성탄소섬유가 나타나는 제거특성 차이는 이들 원료물질이 갖는 세공특성뿐만 아니라, Table 1의 원소분석치에서 볼 수 있듯이 표면화학구조의 차이 특히 표면산소관능기에 따른 차이로 해석할 수 있다.

보문을 통하여 보면 Davini 등[13]은 활성탄소에서 표면기분기(pyronic 또는 pyronic 같은 구조를 가진)가 SO₂의 흡착을 크게 증가시키며, Mochida 등[14]은 SO₂ 제거에 대한 PAN계 활성탄소섬유를 1,073 K에서 열처리한 것이 흡착능을 3배 증가시켰으며 이는 CO와 CO₂의 방출을 통해서 조절되어지는 PAN-ACF의 산소관능기의 적절한 수로부터 온다고 하였다. 또한, Zhao 등[15]은 SO₂ 제거를 위한 활성점은 carbonyl과 ketone기이며 활성탄소상의 이런 관능기가 촉매적 활성을 증가한다고 하였고 Singoredjo 등[16]은 활성탄소상의 큰 질소함량이 NO전환율을 향상시킨다고 하였다.

따라서, 이를 종합해 보면 비표면적이 큰 활성탄소섬유가 많은 세공에 우선적으로 SO₂, NO를 흡착후 반응하여 탈황, 탈질 성능이 우수하였지만 이것이 PAN과 pitch계 활성탄소섬유가 가지고 있는 원료상의 다른 표면관능기에 따른 특성에 비해 크지 않았다. 따라서 PAN계와 펴취계 활성탄소섬유의 원료별 SO₂, NO 제거특성 차이가 비표면적과 세공부피 등의 세공특성과 주로 이들이 갖는 표면화학구조의 상이성에 있음을 알 수 있다.

3-3. 반응온도와 H₂O 농도에 따른 영향

모델배기가스에 포함된 H₂O의 농도와 반응온도에 따라 SO₂ 제거특성은 큰 차이를 보이는데, PAN-2 활성탄소섬유를 통한 반응온도와 H₂O 농도를 변화시켰을 때의 SO₂의 파과곡선을 Fig. 5, 6에 나타내었다. Fig. 5는 수분의 농도를 10 vol%로 일정하게 하고 반응온도를 120, 90, 60, 20 °C로 변화시켰을 때의 SO₂의 파과곡선을 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 파과시간이 급격히 감소하였는데, 각 반응온도의 파과시간은 각각 120 °C(0.5 hr), 90 °C(0.8 hr), 60 °C(1.4

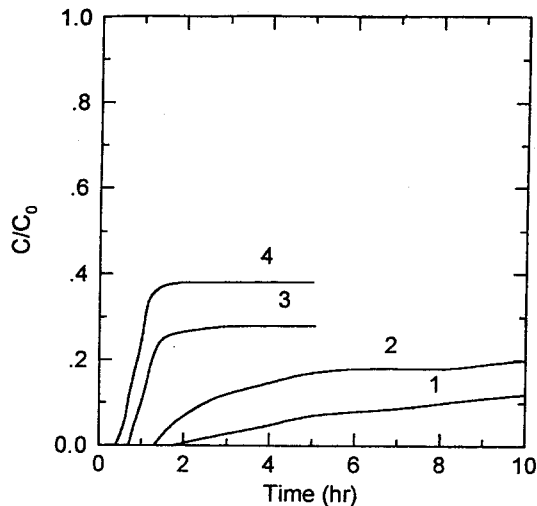


Fig. 5. Breakthrough profiles of SO_2 with respect to reaction temperatures.

SO_2 : 1,000 ppm, O_2 : 5 vol%, H_2O : 10 vol%
1: 20 °C, 2: 60 °C, 3: 90 °C, 4: 120 °C

hr), 20 °C(1.9 hr)이었으며 파과곡선 형태도 반응온도의 증가에 따라 초기에 급격한 SO_2 농도증가를 보였다.

하지만 일정온도(20 °C)에서 H_2O 가 원료가스에 포함되지 않았을 때의 결과와 비교해 보면 SO_2 제거효과가 훨씬 커졌음을 알 수 있는데 이전의 파과시간이 0.8 hr 정도이던 것이 1.9 hr로 연장됨을 물론이고 제거되는 SO_2 의 농도비도 30-40 %내외이던 것이 90 % 정도로 크게 향상되었음을 볼 수 있다. 또한 이것은 H_2O 농도가 10 vol%인 경우의 값인데 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 H_2O 의 농도가 증가하면 제거효과는 훨씬 더 크게 나타난다.

Fig. 6은 반응온도 90 °C에서 PAN-2 활성탄소섬유에 의한 SO_2 의 파과곡선상에서 H_2O 농도의 영향을 나타낸다. H_2O 농도의 증가에 따라 파과시간이 연장되었으며 SO_2 의 제거효과가 더 크게 나타났다. 각 5, 10, 20 vol% H_2O 농도하에서 제거율은 각각 60, 75, 80 %를 나타냈으며, H_2O 농도 증가에 따라 SO_2 제거율 변화를 보면 5 %에서 10 %로 증가함에 따른 제거율 증가는 약 15 %이며 10 %에서 20 % 증가에 따라 제거율 증가는 약 5 %로 H_2O 농도가 20 %이상에서는 제

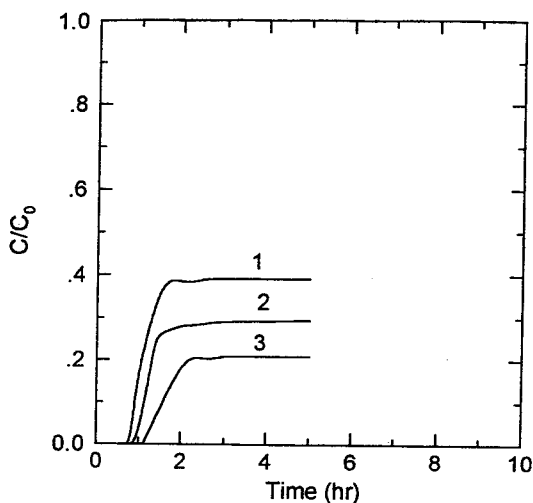
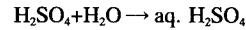
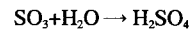
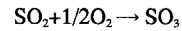


Fig. 6. Effect of H_2O concentration on SO_2 removal.

SO_2 : 1,000 ppm, O_2 : 5 vol%, reaction temp.=90 °C
1. H_2O : 5 vol%, 2. H_2O : 10 vol%, 3. H_2O : 20 vol%

거활성이 거의 증가하지 않았다.

SO_2 제거가 실행되면 고정층 흐름반응기안에서 H_2SO_4 용액이 관찰되어지는데, 이는 SO_2 가 활성탄소섬유 표면에 흡착된 후 산화되고 물과 반응하여 H_2SO_4 용액이 형성됨을 알 수 있는데 이에 따른 반응식은 다음과 같다. 따라서, 이와 같은 반응을 통하여 SO_2 는 계속적으로 제거가 이루어진다.



Pitch-2 활성탄소섬유를 통한 모델배기가스내의 NO 제거에 대한 반응온도별 NO전환율을 Fig. 7에 나타내었다. NH_3/NO 몰비를 1로, O_2 농도를 5 vol%로 고정한 상태에서 반응온도를 20, 50, 80, 120 °C로 변화시키면서 반응시간 5 hr에서의 전환율을 비교한 것이다.

온도가 증가함에 따라 파과시간은 크게 감소함을 알 수 있었고, 또한 각 반응온도에 따라 20 °C의 약 80 %에서 120 °C에서는 70 %정도로 NO전환율이 감소함을 보였다. 또한, Pitch-1 활성탄소섬유상에

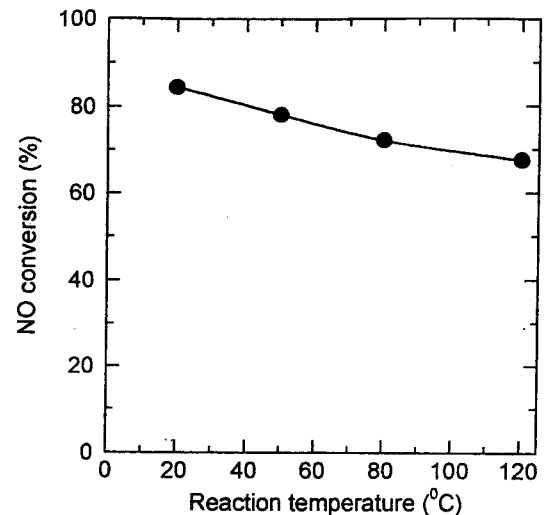


Fig. 7. NO conversions according to reaction temperatures.

NO : 400 ppm, NH_3 : 400 ppm(mole ratio: 1/1), O_2 : 5 vol%

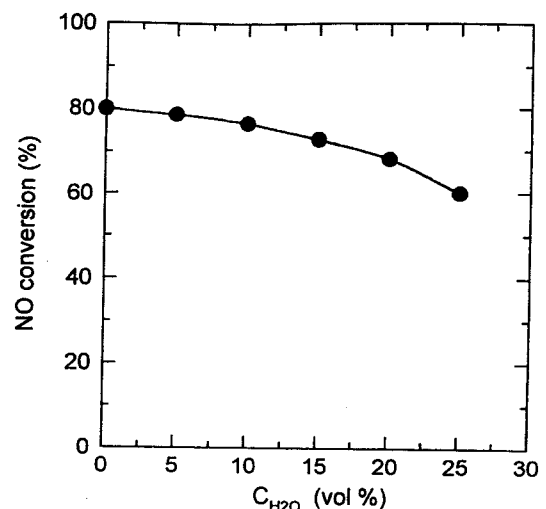


Fig. 8. Effect of H_2O contents on NO removal.

NO : 400 ppm, NH_3 : 400 ppm(mole ratio: 1/1)
 O_2 : 5 vol%, reaction temp.=90 °C

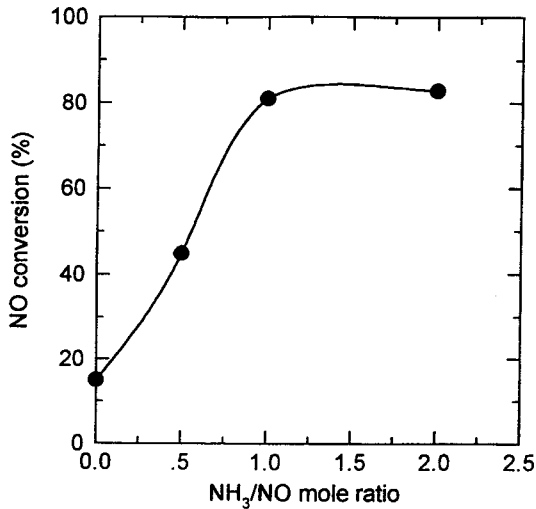


Fig. 9. Effect of NH₃/NO feed mole ratio on NO removal.
NO : 400 ppm, NH₃ : 400 ppm, O₂ : 5 vol%, reaction temp.=20 °C

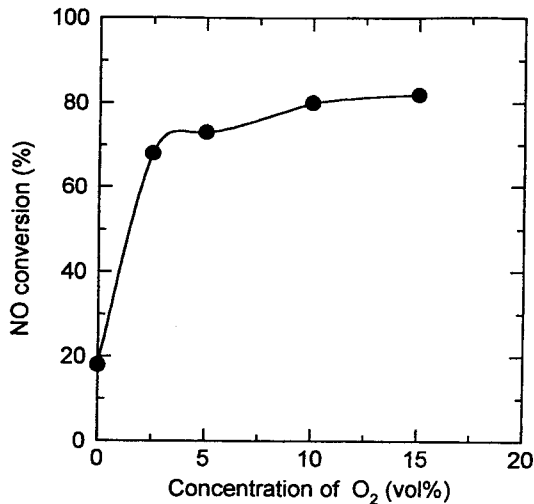


Fig. 10. Effect of O₂ concentration on NO removal.
NO : 400 ppm, NH₃ : 400 ppm(mole ratio : 1/1), reaction temp.=20 °C

서 H₂O 농도에 따른 NO의 전환율을 나타낸 것이 Fig. 8이다. SO₂ 제거에서 H₂O 농도에 의한 SO₂ 제거활성 증가와는 달리 H₂O 농도의 증가로 NO 전환율은 오히려 감소되었는데 전환율 감소는 약 20 % 정도였다.

3-4. NH₃/NO 몰비, O₂ 농도에 따른 영향

활성제 NH₃의 공급량에 따른 영향을 알아보기 위해 NH₃/NO 몰비를 1/2, 1/1, 2/1로 변화하였을 때 Pitch-1 활성탄소섬유상에서 NO 전환율을 Fig. 9에 나타내었다. 이때의 전환율은 반응이 진행되고 5 hr 후의 전환율을 기준으로 하였다. NH₃/NO 몰비가 0에서 1까지는 NO 전환율이 약 15 %에서 80 %까지 직선적으로 크게 증가하였으나 1 이상에서는 거의 증가하지 않음을 알 수 있다. 이는 NH₃/NO 몰비의 증가가 NO 전환율을 증가시키지만 일정 몰비를 넘어서게 되면 NO

전환율은 더 이상 증가하지 않는다는 Jüntgen 등[11]과 Kong 등[17]이 얻은 결과와 같은 경향을 나타냈다.

또한, Fig. 10에서는 NO 전환율에 미치는 산소농도에 따른 영향을 나타냈는데, 산소가 전혀 없는 경우보다 존재하는 경우가 활성이 월등히 우수했으며, 산소농도가 10 %까지의 증가는 NO 제거활성에 도움을 주지만 그 이상의 농도에서는 제거특성 향상은 보이지 않았다.

4. 결 론

핏취계와 PAN계 활성탄소섬유를 이용한 모델배기가스로부터의 SO₂와 NO 제거 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) SO₂ 제거활성은 PAN계 활성탄소섬유가 Pitch계 활성탄소섬유에 비해 우수하였는데, 이는 세공특성뿐만 아니라 표면화학구조의 차이 특히 표면산소관능기에 따른 차이때문으로 생각된다. 또한, 낮은 온도(20 °C)와 높은 수분함량(20 vol% 이하)에서 보다 큰 활성을 보였다.

(2) NO 제거활성은 Pitch계 활성탄소섬유가 PAN계 활성탄소섬유에 비해 우수했으며, 환원제인 NH₃의 존재에 따라 4배 큰 활성을 나타냈다. NH₃/NO 몰비는 1, 높은 산소농도(15 vol% 이하)에서 큰 NO 전환율을 보였으며 그 이상의 증가는 전환율의 증가를 가져오지 않았다. 또한, 반응온도의 상승과 수분의 존재는 전환율의 감소를 가져왔다.

참고문헌

1. Jüntgen, H.: *Science & Technology*, **29**, 546(1986).
2. Kaneko, K.: *Carbon*, **26**, 327(1988).
3. Slack, A. V. and Hollinden, G. A.: "Sulfur Dioxide Removal from Waste Gases", 2nd Ed., Noyes data corporation, New Jersey, 47 (1975).
4. William, H. L.: "Nitrogen Oxides Removal", Noyes data corporation, New Jersey, 124(1975).
5. Sabio, M. M., Munecas, M. A., Reinoso, F. R. and Enaney, B. M.: *Carbon*, **33**, 1777(1995).
6. Lu, G. Q. and Do, D. D.: *Carbon*, **29**, 207(1991).
7. Davini, P.: *Fuel*, **68**, 145(1989).
8. Mochida, I., Ogaki, M., Fujitsu, H., Komatsubara, Y. and Ida, S.: *Fuel*, **64**, 1054(1985).
9. Richter, E., Schmidt, H. J. and Schecker, H. G.: *Chem. Eng. Technol.*, **13**, 332(1990).
10. Kisamori, S. and Mochida, I.: *Langmuir*, **10**, 1241(1994).
11. Jüntgen, H., Richter, E., Knoblauch, K. and Phu, T. H.: *Chemical Engineering Science*, **43**, 419(1988).
12. Kong, Y. and Cha, C. Y.: *Carbon*, **34**, 1035(1996).
13. Davini, P.: *Carbon*, **28**, 565(1990).
14. Mochida, I., Hirayama, T., Kisamori, S., Kawano, S. and Fujitsu, H.: *Langmuir*, **8**, 2290(1992).
15. Zhao, X. S., Cai, G. Y., Wang, Z. Z., Wang, Q. X., Yang, Y. H. and Luo, J. S.: *Applied Catalysis B: Environmental*, **3**, 229(1994).
16. Singoredjo, L., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Martin-Martinez, J. M. and Boehm, H. P.: *Carbon*, **31**, 213(1993).
17. Kong, Y. and Cha, C. Y.: *Carbon*, **34**, 1027(1996).