

활성탄의 이산화탄소 흡착에 미치는 유무기계 첨가제의 영향

조동현* · 조기숙** · 박청기* · 김성현*,†

*고려대학교 화공생명공학과
136-701 서울시 성북구 안암동 5가
**한국환경산업기술원
122-706 서울시 은평구 진흥로 613-2
(2012년 3월 12일 접수, 2012년 6월 7일 채택)

Effects of Inorganic-organic Additives on CO₂ Adsorption of Activated Carbon

Dong Hyun Jo*, Ki-Sook Cho**, Cheong Gi Park* and Sung Hyun Kim*,†

*Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University, Anam-Dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

**Korea Environmental Industry & Technology Institute, 613-2 Jinheungno, Eunpyeong-gu, Seoul 122-706, Korea

(Received 12 March 2012; accepted 7 June 2012)

요 약

본 연구에서는 활성탄소의 이산화탄소 흡착 능력을 향상시키기 위한 아민과 금속산화물 첨가제에 관하여 고찰하였다. 표면 처리한 활성탄소의 물리화학적 특성은 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), 질소등온흡착곡선, X-ray diffraction (XRD), BET 장치를 이용하여 분석하였다. 실험결과, 활성탄소 표면의 아민 기능기는 산성가스인 이산화탄소를 선택적으로 흡착하기 위한 염기성 자리로 작용하며, 2차아민을 갖는 기능이 1차아민에 비하여 이산화탄소 흡착 능력이 우수함을 확인하였다. 활성탄소에 첨가된 금속산화물은 표면에서 전자 도우너(electron donor) 역할을 하며 알칼리 특성을 지니고, 아민 기능기와 유사하게 이산화탄소 가스와 산-염기 반응을 유도한다. 금속산화물 표면처리를 했을 경우 순수한 활성탄소와 비교하여 이산화탄소 흡착 용량이 85% 증가하였으며, 이러한 결과로 미루어 볼 때 금속산화물 첨가제는 활성탄소의 이산화탄소 흡착능력을 향상시키기 위한 목적으로 아민 첨가제와 병행하거나 대체할 수 있는 물질로 기대된다.

Abstract – In this study, amine and metal oxide additives were investigated to improve CO₂ adsorption capacity of activated carbons (ACs). The characteristics of surface modified ACs were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N₂ adsorption, X-ray diffraction (XRD), and BET. Amine surface treatment decreased specific surface area and pore volume of ACs, but increased alkalinity by the incorporated nitrogen functional groups. Adsorption capacities of amine functionalized ACs was larger than original ACs, because basic group which can react with CO₂ was grafted on the ACs surface. Presence of copper oxides on ACs also enhances the carbon dioxide adsorption. The copper oxides could increase the adsorption rate of carbon dioxides due to the acid-base interaction (or electron acceptor-donor interaction). It was found that copper oxide loading was a promising method to improve the CO₂ adsorption capacity of ACs.

Key words: Activated Carbon, CO₂ Adsorption, Amine, Metal Oxide

1. 서 론

산업화 시대로 인하여 화석연료 사용이 확대됨에 따라 지구상의 온실가스 농도가 빠르게 증가하고, 온실효과에 따른 기후변화가 진행되고 있다는 과학적 근거들이 발표됨에 따라 온실가스를 줄이기 위한 국제적 노력이 진행되고 있다.

이산화탄소 포집 및 저장기술은 발생한 이산화탄소를 포집하여 격리 또는 저장하는 기술을 말하는 것으로 화석연료를 지속적으로

사용하면서 온실가스 농도를 안정함으로써 기후변화에 대처하는 방법이 될 수 있다. 이산화탄소 포집 및 저장기술의 주요 과정은 공장이나 발전소 등으로부터 배출되는 이산화탄소가 포함된 연소가스를 기체분리공정을 통해 이산화탄소를 회수하는 것으로 이산화탄소 포집 및 저장기술의 대부분의 비용이 이 과정에서 소요된다[1]. 따라서 이산화탄소의 효율적이고 경제적인 분리를 위한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있으며, 현재까지 흡수법과 흡착법, 막 분리법에 대한 연구가 주를 이루고 있다. 흡수법은 그 동안 폭 넓게 연구되어왔으나, 흡수용액의 주기적인 보충이 필요할 뿐만 아니라, 기기부식, 재생과정에서 많은 에너지가 소모되는 단점이 있다[2-4]. 막 분리법은 고온, 고압 하에서의 운전이 어렵고, 연소가스 중에 일

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimsh@korea.ac.kr

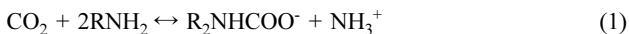
*이 논문은 KAIST 후원회 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

부 남아있는 미세입자들이 분리막을 오염시키는 문제점이 있다[5-7]. 반면 흡착법은 폐수가 발생되지 않고, 부식문제가 적으며, 재생 과정에서 소모되는 에너지가 매우 적으며, 흡착제의 재사용이 가능하여 포집 비용을 줄일 수 있는 혁신기술로 인식되며 많은 연구가 진행 중에 있다.

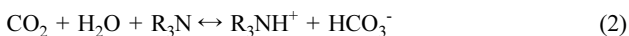
흡착제에 사용되는 지지체로는 활성탄소, 제올라이트, 실리카, 금속산화물 등이 연구 중이며, 그 중 활성탄소는 경제적이고, 세공이 많으며, 표면적이 우수한 장점이 있다. 하지만 흡착과정에서 이산화탄소에 대한 선택도가 낮아 첨가제를 이용하여 흡착제의 표면 개질을 통해 이산화탄소에 대한 높은 선택도를 가지면서 화학적 흡착능력을 향상시키는 연구가 진행되고 있다. 첨가제에 관한 연구는 주로 활성탄소의 알칼리성을 높여 산성가스로 분류되는 이산화탄소와의 친화도를 높이는 방향으로 진행되며, 활성탄소 표면의 질소 성분 처리에 관한 연구[8-12]와 산-염기 표면처리[13,14], 그리고 아민을 도입한 연구[15-17]가 보고되고 있다.

아민 첨가제는 산성가스인 이산화탄소 회수를 위해 잠재적인 흡착 성능 향상제로서 평가받고 있다. 흡착제에 도입된 아민기는 전형적인 아민 흡수법의 이점을 가지면서 동시에 부식 문제를 야기시키지 않고 고체로서 다루기 쉬운 장점을 가지고 있다.

1차아민과 2차아민은 아래의 반응식과 같이 이산화탄소를 흡착한다[18].



반면 3차아민은 이산화탄소와 직접적으로 반응하지 못하며 이산화탄소와 물이 반응할 때 촉매역할을 하며 이산화탄소 흡착을 촉진시킨다.



이 때 이산화탄소와의 친화도는 3차, 2차, 1차아민 순으로 감소한다고 알려져 있다[19]. 흡착제의 성능을 위해서는 적당한 이산화탄소 친화도와 낮은 탈착 에너지가 동시에 요구되며 이러한 관점에서 3차아민은 이산화탄소와 낮은 친화도로 인해 재생에너지가 적은 장점이 있지만 흡착량이 부족하여 첨가제로서 부적합하다.

따라서 본 연구에서는 1차아민과 2차아민이 흡착제에 첨가될 때 이산화탄소 흡착에 미치는 영향과 이산화탄소 흡착 능력향상을 위한 잠재적인 첨가제로서의 구리산화물의 성능을 평가하였다.

2. 실험

2-1. 아민 첨가제 표면 처리

활성탄소는 Diethylenetriamine (DETA), polyethyleneimine (PEI), melamine, 그리고 urea 4 가지 아민을 습식 함침법[20]을 이용하여 표면 처리하였다. 흡착제의 첨가제 표면처리를 위하여 활성탄소를 질소분위기 하에서 573 K까지 승온속도 10 K/min로 가열하여 불순물을 제거하였다. 2 g의 활성탄소를 20 ml의 40 wt% 아민(DETA,

PEI, melamine, urea) 메탄올 용액에 첨가하여 2 시간 동안 함침시킨 후 373 K에서 건조하였다. 이렇게 제조된 샘플을 각각 DETA-ACs, PEI-ACs, Melamine-ACs, Urea-ACs라고 명명하였다. 사용된 아민의 물리적·화학적 특성은 Table 1에 나타내었다.

2-2. 금속산화물 첨가제 표면 처리

활성화된 탄소를 얻기 위하여 polystyrene 계 양이온 교환수지(polystyrene (PSI)-based ion-exchangeable resin, SamYang Co., Korea)를 전구체로 사용하며 이를 활성화제인 KOH에 질량 비 4:1(KOH:수지)로 혼합한다. 그 후 질소 분위기하에 승온 속도 5 K/min으로 1273 K까지 가열 후 한 시간 동안 유지하여 활성화하며 이를 As-received라 명명한다. As-received 샘플을 구리 전기 도금조 용액에서 5 초 동안 처리하여 제조한 흡착제를 Neat Cu/ACs라 명명한다. 도금조 용액은 CuSO_4 와 H_2SO_4 로 구성하며 용액의 pH, 온도, 전류밀도는 각각 3.0, 298 K, 70 A/m²이다. 또한 활성탄소에 금속산화물이 첨가된 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ACs}$ 샘플은 Neat Cu/ACs 샘플을 산화하여 준비한다. 샘플은 573 K 공기조건에서 산화되며 산화시간(2~10 분)에 따라 $\text{Cu}_2\text{O}-2/\text{ACs}$, $\text{Cu}_2\text{O}-5/\text{ACs}$, $\text{Cu}_2\text{O}-10/\text{ACs}$ 로 구분한다.

2-3. 표면 특성 및 이산화탄소 흡착 거동 분석

첨가제 표면처리 후 활성탄소 표면의 화학적 조성은 XPS (ESCA 210, VG Scientific Co.)를 통해 분석하였다. 측정에 사용되는 X-ray 광원은 단색의 $\text{MgK}\alpha$ 를 사용하였다.

흡착제의 비표면적은 BET 장치(TRISTAT 3000, Micromeritics Co.)를 이용하여 측정하였다. 샘플을 진공 조건에서 수분 및 불순물을 제거한 후, 기체상의 N_2 흡착량을 측정하고 BET 흡착 등온식, t-plot을 이용하여 비표면적과 미세기공을 측정하였으며, 중기공(mesopore)의 용적은 BJH method로부터 계산하였다.

또한 광각(Wide-angle) X-ray diffraction (XRD) 장치(Rigaku ModelD/MAX-III B diffraction meter, $\text{CuK}\alpha$ radiation, $\lambda=0.15418$ nm)를 이용하여 활성탄소의 구리산화 정도를 확인하였다.

제조한 샘플의 이산화탄소 흡착 거동 측정을 위하여 423 K, 진공 조건에서 6 시간 동안 건조하여 수분 및 불순물을 제거한다. 이산화탄소 흡착 거동은 298 K, 1 기압 조건에서 BEL-HP (BEL Japan)를 이용하여 PSA (pressure swing adsorption) 방법으로 측정하였으며, 샘플의 질량은 2.0 g으로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 아민 처리를 한 활성탄소의 이산화탄소 흡착 특성

순수한 활성탄소와 아민 첨가제 처리를 한 활성탄소의 질소등온 흡착 특성을 Fig. 1에 나타내었다. 제조된 샘플의 질소등온흡착곡선은 BET 분류 중 중기공이 발달된 Type IV 형태임을 알 수 있었다[21]. 질소흡착은 표면처리를 하지 않은 활성탄소에 비하여 표면처리를 했을 경우 줄어드는 양상을 보이는데, 이는 활성탄소에 아민

Table 1. Physical and chemical properties of the amines

Amine (type)	Molecular formula	Molecular weight	N content (% wt)	Density (g/cm ³)	CO ₂ adsorption site
Urea (primary)	CO (NH ₂) ₂	60	47	1.34	2
Melamine (primary)	C ₃ H ₆ N ₆	126	67	1.57	3
Diethylenetriamine (DETA) (secondary)	C ₄ H ₁₃ N ₃	103	41	0.95	3
Polyethylene-imine (PEI) (secondary)	H (NHCH ₂ CH ₂) _n NH ₂	423	35	1.07	1

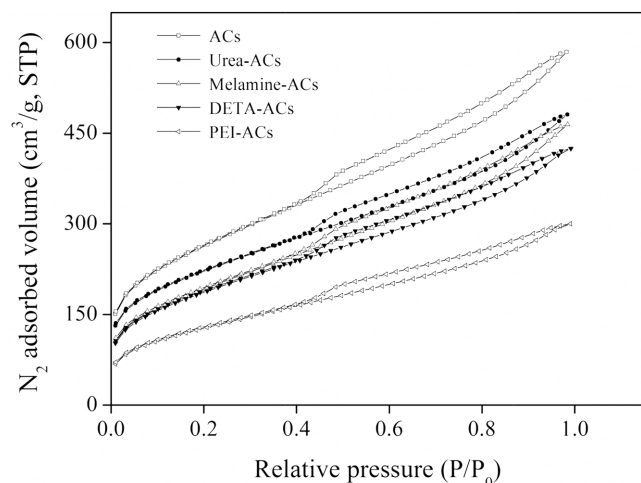


Fig. 1. The N_2 full isotherms of the pristine and amine functionalized ACs.

을 함침함에 따라 활성탄소의 미세 기공이 막히기 때문이다(Table 2).

제조된 샘플의 비표면적과 기공면적은 Table 2에 명시하였다. 예상대로 표면의 아민 기능화가 진행됨에 따라 비표면적이 줄어들고 기공 용적 역시 감소함을 확인할 수 있다. 세부적으로 살펴볼 때 중 기공 용적은 표면의 아민 처리에 의하여 27% 감소하였으며, 미세 기공 용적은 81% 감소하였다. 이 결과를 통해 표면에 아민 기능기가 주로 미세기공에 함침되며 첨가되는 아민의 사슬길이가 증가함에 따라 기공용적이 더 감소한다는 사실 또한 확인할 수 있다.

제작한 샘플의 pH 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 활성탄소에 아민이 함침됨에 따라 pH 값의 상승이 있음을 확인할 수 있다[22]. 3개의 아민기를 보유한 melamine이 urea보다 pH가 낮은 것은 melamine 고리가 물질의 알칼리성을 저하시키기 때문이다[23]. 알칼리성 정도는 샘플과 이산화탄소의 흡착과정에서 산-염기반응의 정도를 예상하는 척도로 사용가능하며, 실제로 pH 분석 결과와 유사한 경향의 이산화탄소 흡착 능력을 확인할 수 있다(Fig. 3).

순수한 활성탄소와 아민 첨가제 처리를 한 활성탄소의 XPS 분석 결과는 Table 3에 표기하였다. 활성탄소 표면에 서로 다른 아민을 처리함에 따라 서로 다른 조성을 가진 샘플이 제조되었음을 확인할 수 있다. 순수한 활성탄소의 원자 조성은 탄소와 산소가 각각 94.28%, 5.72%임을 확인할 수 있고, 아민 첨가제 표면 처리가 진행됨에 따라 탄소와 산소의 조성이 감소하며 질소 성분이 증가하게 된다.

제작된 샘플의 이산화탄소 흡착 용량은 Fig. 3과 같다. 순수한 활

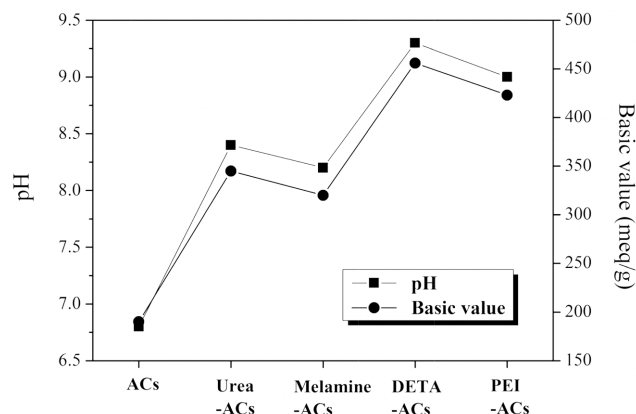


Fig. 2. Relations of pH of the pristine and amine functionalized ACs.

Table 3. XPS of the pristine ACs and amine functionalized ACs

Samples	Atomic contents (%)			
	C	O	N	Si
ACs	94.28	5.72	-	-
Urea-ACs	87.85	6.6	5.02	-
Melamine-ACs	87.85	6.6	5.02	-
DETA-ACs	88.99	6.63	3.95	-
PEHA-ACs	87.80	7.43	4.23	-
PEI-ACs	81.38	8.37	9.74	-
ASTP-ACs	88.70	6.79	1.93	2.59

성탄소의 이산화탄소 흡착은 활성탄소의 기공에 물리적으로 흡착하는 과정이며 이산화탄소 흡착 용량은 $20.4 \text{ mgCO}_2/\text{g}$ 으로 측정되었다. 또한 아민 첨가제를 활성탄소에 표면 처리하였을 때 이산화탄소 흡착 용량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 활성탄소에 아민을 첨가하면 탄소 표면의 미세기공에 함침되며 기공이 막혀서 물리적 흡착 용량은 감소하지만 표면에 첨가된 질소 계열 작용기를 통해 이산화탄소와 산-염기 상호작용이 가능해짐으로써 총 흡착 용량은 증가하기 때문이다. 샘플 중에서도 DETA-ACs는 다른 4 가지 샘플에 비해서 우수한 이산화탄소흡착 용량을 보여준다. 이는 다른 아민에 비하여 DETA가 활성탄소의 표면과 친화도가 좋으며 이산화탄소와 반응 가능한 아민기 개수가 많기 때문이다(Table 1). 또한 Fig. 3에서 1차아민을 함침할 때 보다 2차아민을 함침하였을 경우 이산화탄소 흡착 용량이 우수한 것을 확인할 수 있다. 이는 이산화탄소흡착에서 2차아민에 의한 흡착이 우수하다는 이전의 연구결과와 일치한다[24].

Table 2. Pore structure parameters for the pristine and amine functionalized ACs

Samples	S_{BET}^a (m^2/g)	V_T^b (cm^3/g)	V_{Mi}^c (cm^3/g)	V_{Me}^d (cm^3/g)
ACs	929.0	0.904	0.290	0.695
Urea-ACs	776.3	0.744	0.114	0.630
Melamine-ACs	693.8	0.718	0.060	0.658
DETA-ACs	668.1	0.657	0.066	0.591
PEHA-ACs	520.7	0.550	0.039	0.511
PEI-ACs	460.3	0.464	0.017	0.292
ASTP-ACs	452.0	0.395	0.040	0.355

^aSpecific surface area : BET equation ($P/P_0=0.05-0.1$).

^bTotal pore volume: V_{ads} ($P/P_0=0.995$) $\times 0.001547$.

^cMicro pore volume

^dMeso pore volume

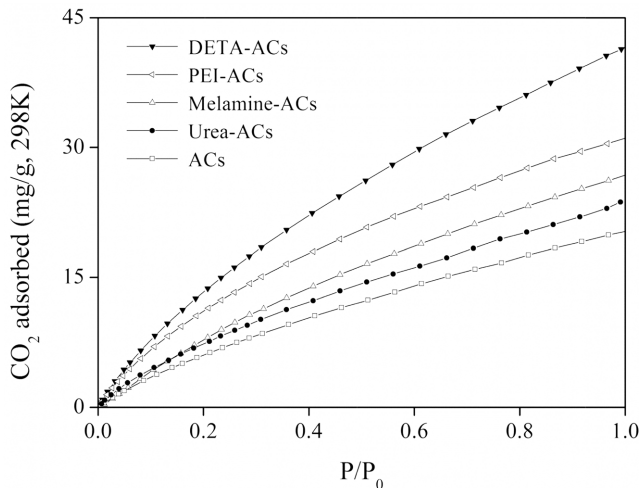


Fig. 3. The CO₂ adsorption isotherms of pristine and amine functionalized ACs measured by BET at 298 K.

3-2. 금속산화물 처리를 한 활성탄소의 이산화탄소 흡착 특성

구리 도금한 샘플의 표면 특성을 Table 4에 정리하였다. As-received 샘플의 표면적과 미세기공 용적은 각각 2,10 m²/g 과 1.15 cm³/g으로 미세기공성의 특징을 지니는데 샘플에 구리산화물 표면 처리가 진행됨에 따라 As-received 샘플의 미세기공이 구리 입자로 채워지며 표면적과 표면적과 기공 용적이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 Neat Cu/ACs와 Cu₂O/ACs의 XRD 회절 패턴을 나타내었다. Neat Cu/ACs 샘플에서는 2 theta=43°, 50°에서 뚜렷한 구리 피크를 확인할 수 있으나 산화가 진행된 샘플에서는 그 값이 감소함을 확인할 수 있다. 반면 Cu₂O 피크(2 theta=42°, 62°)는 산화가 진행됨에 따라 증가하므로 전처리 과정에 의하여 준비한 샘플이 산화가 진행되었음을 확인할 수 있다.

구리산화물 첨가제 처리를 한 샘플의 이산화탄소흡착 특성은 Fig. 5에 표기되었다. As-received 샘플은 13 mg/g의 이산화탄소 흡착 용량을 보이는 반면 Neat Cu/ACs 샘플은 10 mg/g의 흡착용량을 보인다. 일반적인 전이 금속은 전자 억셉터(electron acceptor) 성질, 즉 산 특성을 띄므로 이를 흡착제에 표면 처리할 경우 이산화탄소 흡착 능력이 감소하게 된다. 반면 구리산화물을 표면 처리한 경우 이산화탄소 흡착 용량이 증가하는데(Fig. 5), 이것은 금속산화물이 전자 도우너 특성을 지니며 이를 표면 처리할 경우 이산화탄소와 구리산화물 간의 산-염기반응 혹은 전자억셉터-전자도우너 반응이 진행되기 때문이다[25,26]. 또한 구리를 산화시킨 시간이 증가할수록 이산화탄소 흡착 용량도 증가하는데, 이러한 현상은 구리의 산화가 진행될수록 샘플의 알칼리성이 강해지기 때문이며 활성탄소에 아민을 첨가한 실험에서 첨가한 아민의 알칼리성에 따른 이산화탄소 흡

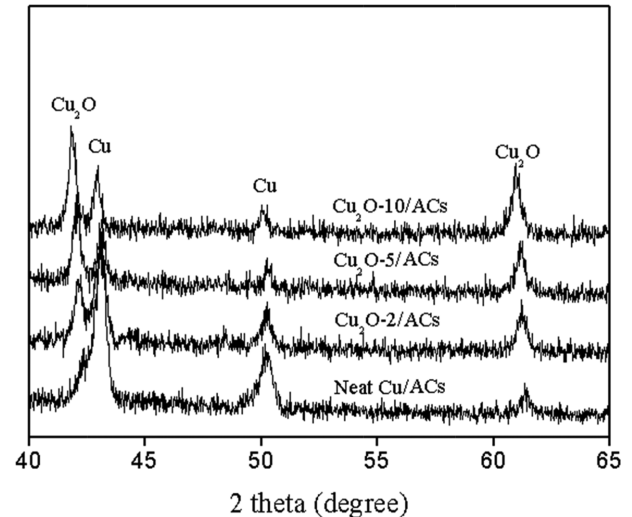


Fig. 4. XRD spectra of Cu₂O/PC samples as a function of the oxidation time.

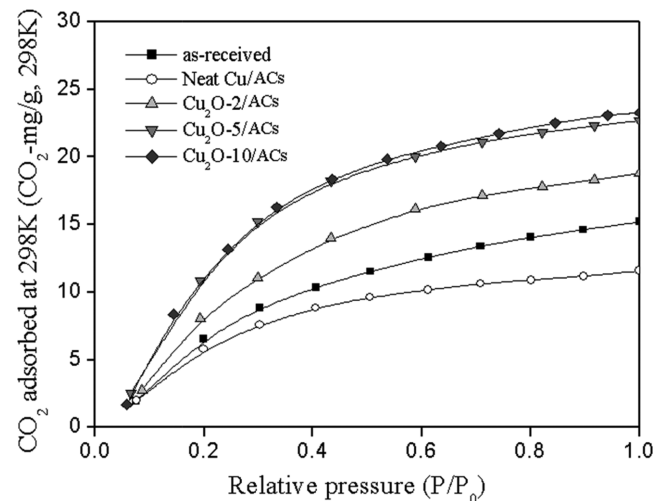


Fig. 5. Carbon dioxide adsorption behaviors of As-received, Neat Cu/ACs, and Cu₂O/ACs as a function of the oxidation time.

착능력과 유사한 결과이다.

구리산화물을 첨가한 활성탄소는 아무런 처리를 하지 않은 활성탄소에 비하여 이산화탄소 흡착 용량이 85% 증가하였고, 이 결과는 아민 첨가제와 더불어 구리산화물도 탄소계 흡착제의 이산화탄소 흡착 능력을 향상시킬 수 있는 유망한 물질임을 말해준다. 특히 일반적인 탄소계 흡착제와는 다르게 금속산화물은 고온에서 우수한 흡착 능력을 갖는 화학 흡착제로 알려져 있을 때 더 높은 온도에서 금속산화물 처리를 한 흡착제의 이산화탄소 흡착능력 우수할 것으로 예상되며 이를 더 연구할 필요가 있다.

Table 4. Textural properties of the As-received activated carbons, Neat Cu-loaded activated carbons, and Cu₂O-loaded activated carbons as a function of the oxidation time

	As-received	Neat Cu/ACs	Cu ₂ O-2/ACs	Cu ₂ O-5/ACs	Cu ₂ O-10/ACs
S_{BET}^a (m ² /g)	2,100	1,610	1,590	1,565	1,510
V_{Ml}^b (cm ³ /g)	1.15	0.81	0.80	0.78	0.75
V_T^c (cm ³ /g)	1.22	0.90	0.89	0.88	0.86

4. 결 론

본 연구에서는 활성탄소의 아민, 금속산화물 처리에 따른 이산화탄소 흡착거동을 알아보았다. 실험결과 다음과 같은 결과를 확인할 수 있었다.

(1) 활성탄소에 표면에 아민을 첨가함에 따라 물리 흡착에 기여하는 미세기공 용적이 감소하였으나, 산성가스인 이산화탄소와 화학 흡착을 유도하여 전체적인 이산화탄소 흡착량이 증가한다.

(2) 첨가하는 아민의 종류에 따라 흡착제의 이산화탄소 흡착 용량은 달라지며 1차아민보다 2차아민을 함침할 때 우수한 이산화탄소 흡착 능력을 보인다.

(3) 활성탄소 표면에 금속을 첨가할 경우 이산화탄소 흡착 용량이 감소하며 금속산화물을 첨가할 경우 이산화탄소 흡착 용량이 증가한다. 이는 순수 금속은 전자 역채트 특징을 가지고, 금속산화물은 전자 도우너 특징을 지니기 때문이다. 흡착제에 금속산화물을 표면 처리할 경우 이산화탄소와 산-염기반응을 유도하여 흡착 속도가 증가하게 된다.

(4) 금속산화물은 활성탄소의 이산화탄소 흡수능력 80% 이상 향상시킬 수 있는 훌륭한 첨가제로서 아민계 첨가제를 대체하거나 함께 사용하여 질소만을 표면 처리한 흡착제의 단점을 보완할 수 있다.

감 사

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 (재)한국이산화탄소포집 및 처리 연구개발센터의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. 2012-0008898).

참고문헌

1. Xu, X., Song, C. S., Andresen, J. M., Miller, B. G. and Scaroni, A. W., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **62**, 29(2003).
2. Yoo, Y. J., Kim, H. S., Park, J. H., Han, S. S. and Cho, S. H., *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 273(2007).
3. Li, P., Zhang, S., Chen, S., Xhang, Q., Pan, J. and Ge, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 3851(2008).
4. Hughes, R. W., Lu, D. Y., Anthony, E. J. and Macchi, A., *Fuel Processing Tech.*, **86**, 1523(2005).
5. Lee, K. M. and Jo, Y. M., *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 533

- (2008).
6. Jeon, J. K., Park, Y. K. and Chue, K., *J. KOSAE*, **20**, 99(2004).
7. Hutson, N. D., *Chem. Mater.*, **16**, 4135(2004).
8. Arenillas, A., Rubiera, F., Parra, F. B., Ania, C. O. and Pis, J. J., *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 619(2005).
9. Drage, T. C., Arenillas, A., Smith, K. M., Pevida, C., Piippo, S. and Snape, C. E., *Fuel*, **86**, 22(2007).
10. Maroto-Valer, M. M., Tang, Z. and Zhang, Y., *Fuel Process Technol.*, **86**, 1487(2005).
11. Przepiorski, J., Skrodzewicz, M. and Morawski, A. W., *Appl. Surf. Sci.*, **225**, 235(2004).
12. Mohamed, K. A., Wan, M. A. W. D., Yin, C. Y. and Adinata, D., *Sep. Purif. Technol.*, **62**, 611(2008).
13. Park, S. J., Kim, K. D. and Lee, J. R., *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 920(1998).
14. Park, S. J. and Kim, K. D., *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 186(1999).
15. Knowles, G. P., Delaney, S. W. and Chaffee, A. L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 2626(2006).
16. Gray, M. L., Y. Soong, K. J. Champagne, H. Pennline, J. P. Baltrus, R. W. Stevens Jr., R. Khatri, S. S. C. Chuang, and T. Filburn, *Fuel Process Technol.*, **86**, 1449(2005).
17. Xu, X., Song, C. S., Miller, B. G. and Scaroni, A. W., *Fuel Process Technol.*, **86**, 1457(2005).
18. Choi, S., Drease, J. H. and Jones, C. W., *Chem. Sus. Chem.*, **2**, 796(2009).
19. Schladt, M. J., Filburn, T. P. and Helble, J. J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 1590(2007).
20. Son, W. J., Choi, J. S. and Ahn, W. S., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **113**, 31(2008).
21. Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938).
22. Plaza, M. G., Pevida, B., Feroso, A. A., Rubiera, F. and Pis, J. J., *J. Ther. Anal. Calorim.*, **92**, 601(2008).
23. Dean, J. A., *Lange's Handbook of Chemistry*, fifteenth ed., McGrawHill(1999).
24. Tsuda, T., Fujiwara, T., Taketani, Y. and Saegusa, T., *Chem. Lett.*, 2161(1992).
25. Kim, B. J., Cho, K. S. and Park, S. J., *J. Collid Interface Sci.*, **342**, 575(2010).
26. Xu, X. C., Song, C. S., Andresen, J. M., Miller, B. G., Scaroni, A. W., *Energy Fuels*, **16**, 1463(2002).