

# Preparation and Application of ACFs Derived from the Petroleum Pitch and the Organometallic Compounds

Ik-Pyo Hong<sup>♣</sup> and Baik-Hyon Ha\*

Material and Process Research Center, Research Institute of Industrial Science and Technology,  
P.O. Box 135, Pohang 790-600, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 15-1, Haengdang-Dong Seongdong-Gu, Seoul 133-791, Korea

<sup>♣</sup>e-mail: iphong@rist.re.kr

(Received July 6, 2002; accepted August 27, 2002)

## Abstract

Activated carbon fibers were prepared from the petroleum isotropic pitch and organometallic compounds. The metals were dispersed uniformly in the ACFs. The specific surface area and pore size distributions of metal containing ACFs were measured. The mesopores of ACFs were developed by Co, Ni, and Mn metals addition, and the catalytic reactivity of ACFs' SO<sub>x</sub> removal was increased by adding Ni and Pd metals. It was found that the mesopores did not work for the improvement of catalytic reactivity of ACFs' SO<sub>x</sub> removal with the blank experiment using the metal removed ACFs.

**Keywords :** mesopore, activated carbon fiber, SO<sub>x</sub>, metal, catalyst

## 1. 서 론

탄소질 흡착제의 탈황촉매로의 응용은 산업화에 따른 대기 오염물질의 증가 및 이에 따른 규제 강화에 따라 가장 확실한 해결책의 하나로 생각되고 있다. 이에 대한 가장 성공적인 응용으로서 현재 소각로등에 적용되고 있는 active coke process를 들 수 있다. 대표적인 active coke process로서 독일에서 개발되어 현재 유럽에서 여러 소각로에 널리 적용되고 있는 독일의 전력회사인 STEAG에서 개발된 공정의 경우 주요 대상은 다이옥신배출 규제에 대한 대책이지만 탈황 및 탈질을 동시에 해결할 수 있는 수단으로 유용한 것으로 판단되고 있다. 또한 이 방법을 응용한 일본에서의 Mitsui - BF(Mitsui - Bergbau Forschung) process 등도 역시 소각로 등에 적용되고 있으며 국내에서도 POSCO(구 포항제철) 등에서 도입되어 가동예정이다. 그러나 이 방법은 기본적으로 흡착 mechanism을 이용하므로 active coke를 사용하는 경우 Bed의 크기가 매우 거대하게 되어 실제 소각로 전체 건설비용의 절반이상에까지 이르는 것으로 알려지고 있다.

한편 이러한 점에 착안하여 Mochida 등은 탄소질흡착제로서 가장 특별한 특성을 가진 ACF(activated carbon fiber)를 이용하여 반응 bed의 크기를 작게 하는 방법을 시도하여 여러 가지 보고를 해오고 있다[1-3]. 그 동안의 연구결과에 의하면 핏치게 ACF 보다는 PAN(Polyacrylonitrile)계 ACF의 경우 비표면적이 낮음에도 불구하고 더욱 우수한 성능을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 이와 같은 결과는 탈황반응의 mechanism

이 표면의 복합흡착에 의하여 반응이 진행되므로 동일한 종류의 ACF에 있어서는 물론 비표면적이 클수록 반응이 활발히 일어나지만, 표면관능기의 종류 및 양, 또한 표면세공의 모양 등 여러 가지 표면에서의 micro structure에 의하여 반응이 크게 좌우된다고 볼 수 있다[4-11]. 저자들은 특히 PAN을 원료로 하여 KOH에 의한 화학적인 방법에 의하여 상대적으로 낮은 온도에서 활성화처리에 의하여 질소성분을 포함한 표면관능기가 풍부하게 포함된 ACF를 제조하고 이에 대한 탈황공정의 적용에 있어서 기존의 탈황효율에 비하여 향상된 결과를 보고한 바 있다[10, 11].

본 연구에서는 다양한 유기금속화합물을 이용하여 핏치에 여러 가지 금속을 분산시키고 이를 전구체로 하여 ACF를 제조하여 각 금속이 ACF의 mesopore 생성에 관여되는 것을 확인하였다. 또한 이렇게 제조된 ACF를 탈황촉매로 이용을 시도하여 사용가능성을 실험하였으며 mesopore가 탈황반응에 미치는 영향에 대하여도 함께 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. ACF의 제조

ACF의 전구체로 사용되기 위한 핏치는 (주)SK의 NCB(naphtha cracking bottom) oil을 출발물질로 사용하여 filtering 하고 350°C에서 질소 blowing 방법에 의하여 열처리한 것을 원료로 사용하였다. 이 핏치의 연화점은 258°C이며 300°C에

서의 점도가 1500~2500 cP 정도를 나타내고 있으며 광학적으로 완전한 등방성을 나타내었다. 탄소에 첨가된 형태로서 또는 탄소에 대하여 다양한 촉매작용을 나타내는 여러 가지 전이금속의 첨가에 대하여 활성화에 따른 Pore 형성에 미치는 영향 및 이 금속을 함유하는 ACF를 다양한 촉매로 활용하기 위하여 각종 전이금속을 균일하게 분산시킨 ACF를 제조하였다. 이와 같은 전이금속으로는 Cu, Ti, V, Pd, Cr, Mo, Co, Mn, Ni, Fe 및 Cr 등을 선정하였으며 각 금속을 첨가하기 위하여 각각  $C_{18}H_{12}N_2O_2Cu$ ,  $Ti(C_{16}H_{36}O_4)$ ,  $VO(C_5H_7O_2)_2$ ,  $Pd(C_5H_7O_2)_2$ ,  $Cr(C_5H_7O_2)_3$ ,  $MoO_2(C_5H_7O_2)_2$ ,  $Co(C_5H_7O_2)_3$ ,  $Mn(C_5H_7O_2)_3$ ,  $Ni(C_5H_7O_2)_2$ ,  $Fe(C_5H_7O_2)_3$  및  $(C_{16}H_{36}O_4)$ 의 금속화합물을 사용하였다.

금속첨가 핏치의 제조방법으로는 먼저 핏치 1g당 각 유기금속화합물을 금속원자무게로 환산한 기준으로 하여 0.02~1.0%를 THF(tetrahydrofuran)에 완전히 용해시키고, 핏치도 마찬가지로 THF 용액을 가하여 충분히 용해시킨 후 두 용액을 서로 혼합한 후 1시간 이상 교반하여 충분히 균일한 핏치-THF-유기금속화합물의 용액을 제조하였다. 제조된 혼합용액을 vacuum evaporator에서 THF가 완전히 제거될 때까지 증류하여 유기금속화합물이 균일하게 혼합된 핏치를 얻었다.

이 핏치를 노즐직경 0.35 mm의 용융방사기에서 질소분위기에서 300~310°C에서 방사속도 300~600 m/min로 용융방사하여 직경 14~18  $\mu m$ 인 핏치섬유를 제조하였다. 이 핏치섬유를 220~250°C에서 공기 blowing하면서 총 10시간 안정화처리하고 800°C에서 30 min 질소분위기에서 탄화하고 800°C에서 60 min, steam 분위기에서 활성화처리하여 금속이 균일하게 함유된 ACF를 제조하였다.

또한 이렇게 제조된 ACF에서 금속의 특성을 관찰하기 위하여 산을 이용하여 금속을 추출하였다. 금속의 제거에 사용된 산으로는 염산 및 질산을 사용하였으며 충분한 양의 산으로 48시간 이상 교반하면서 금속을 추출하고, 물로 충분히 세척한 후 진공오븐에서 150°C에서 1일 이상 건조하여 제조하였다.

## 2.2. ACF의 물성평가

금속함유 활성화탄소섬유의 흡착특성을 조사하기 위하여 Coulter사의 Omnisorp 100 모델의 흡·탈착실험장치를 사용하여 77 K에서 질소흡·탈착에 의하여 제조된 ACF의 BET 비표면적, pore size distribution 및 pore volume을 측정하였다. 또한 SEM-EPMA(scanning electronic Microscope-electron probe micro analyzer)를 이용하여 형상을 관찰하고 표면에서의 금속 원소의 분산형태를 관찰하였으며 TEM(transmission electron microscope)을 이용하여 금속원소의 내부 분산형태를 관찰하였다. 또한 ICP(inductively coupled plasma)에 의하여 금속함유 ACF 및 금속을 제거한 ACF 중의 금속의 잔류량을 분석하였다.

## 2.3. 탈황실험

금속함유 활성화탄소섬유의 탈황촉매로서의 사용가능성을 조

사하기 위하여 배연모델가스를 조제하여 활성화탄소섬유층을 통과시키고 전후의 농도차에 의하여 탈황성능을 측정하였다. 탈황실험에 있어서 모델가스의 조성은  $SO_2$  1000 ppm(=0.1 Vol.%),  $O_2$  5 vol%, 수분 10 vol%,  $N_2$  balance로 하였으며 각 성분가스는 mass flow controller를 통하여 일정량을 공급하고 static mixer를 통과시켜 균일한 농도가 되도록 혼합하여 공급하였다. 수분은 증기압을 고려하여 일정온도로 유지된 water bath 내의 증류수를 질소를 통과시켜 bubbling하여 공급하였으며 흡습 column을 사용하여 실제 공급량을 측정 후 이론치를 보정하여 공급하였다. 모델가스의 통과량은  $12 Lg^{-1}hr^{-1}$ 로 하였다. 이와 같은 모델가스를 30°C로 유지한 활성화탄소섬유 column을 통과시킨 후의  $SO_2$  농도를 연속적으로 측정하여 초기 완전탈황시간 및 최종 연속탈황전환율을 관찰하였다. 여기서 사용된  $SO_2$  analyzer는 Thermo Environment 사의 40H 모델을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 금속함유 ACF의 제조 및 특성평가

이와 같이 제조된 ACF에서의 금속분포를 EPMA로 관찰한 사진을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 cobalt를 분산시킨 ACF를 EPMA 면분석에 의하여 cobalt의 분산분포를 관찰한 것이며 Fig. 1(b)는 동일한 부분의 SEM 사진이다. EPMA 분석결과로는 Co가 비교적 균일하게 분산되어 있는 것을 발견할 수 있었다. V-ACF, Ni-ACF, Mn-ACF 및 Pd-ACF의 관찰결과도 Fig. 1(c)~(f)에 각각 나타내었는데, 모든 금속분산 ACF에서 매우 균일하게 금속이 분산되었음을 관찰할 수 있었다. Fig. 1(b)에서 섬유 내부의 hollow는 방사에 앞서서 solvent가 충분히 제거되지 않았기 때문에 방사과정에서 형성된 것으로 생각된다. 여러 금속을 분산시키고 동일 조건으로 활성화한 ACF의 비표면적은 1200~1700  $m^2/g$ 으로 첨가된 금속에 따라 달라지며, 또한 BJH 법[12] 및 T-plot 법으로 측정된 세공크기 분포도 매우 달라지는 것을 볼 수 있었다. 그 결과를 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다. Table 1에서 비표면적은 BET법에 의하여 구하였고, mesopore volume은 BJH법에 의하여 얻어진 것이며, micropore volume에 있어서는 BJH법에 의한 방법보다 신뢰성이 높은 t-plot 방법에 의하여 구하여 이를 합한 값을 total pore volume으로 하여 나타내었다.

Table 1 및 Fig. 2의 결과를 보면 20 Å~500 Å 범위의 mesopore 분포는 금속의 분산에 따라서 발달되는 것을 볼 수 있다. 특히 Co-ACF의 경우 mesopore volume은 1.8 ml/g 정도를 나타내고 있는데 금속을 분산시키지 않고 동일하게 처리된 시료인 pitch-ACF에서의 0.007 ml/g에 비하여 크게 증가된 것을 확인할 수 있었다. 이는 Oya 등에 의한 phenol 수지를 원료로 한 ACF에서의 연구결과[13] 및 Hong 등[14]의 시판 ACF에  $CoCl_2$  첨가에 의한 mesoporous ACF의 제조결과와 동일한 경향을 나타내는 것을 볼 수 있었으며 Ni-ACF, Mn-ACF, Cu-

ACF 등도 mesopore가 비교적 크게 증가하였으며 모든 금속의 첨가에 대하여 mesopore 분포가 증가함을 나타내었으며 또한 분산시킨 금속의 종류에 따라서 매우 달라지는 것을 볼 수 있었다. 이와 같이 금속의 첨가에 따라서 mesopore가 발달되는 것은 크게 두 가지 요인에 따른 것으로 추정된다. 먼저 탄화처리 및 활성화처리과정에서 탄소의 가스화반응이 진행되며 이때 각 금속이 분해반응의 촉매로 작용하기 때문으로 생각된다. 특히 Co, Ni, Fe 등의 금속첨가에 있어서 mesopore가 발

달되는 중요한 요인 중의 하나로 생각된다. Valenzuela-Calahorro[15], Walker[16], McKee[17] 등의 연구에 의하면 전이금속, 귀금속, alkali 및 alkaline earth metal 등이 steam에서의 탄소의 가스화 반응에 있어서 촉매로 작용하여 반응을 촉진시키는 것으로 보고한 바 있다. 따라서 금속의 분산에 의하여 주변에 존재하는 탄소원자의 가스화반응이 급격히 일어나므로 상대적으로 pore의 크기가 증가하게 되어 mesopore가 발달되는 것으로 생각된다. 또한 금속이 촉매작용을 나타내지 않

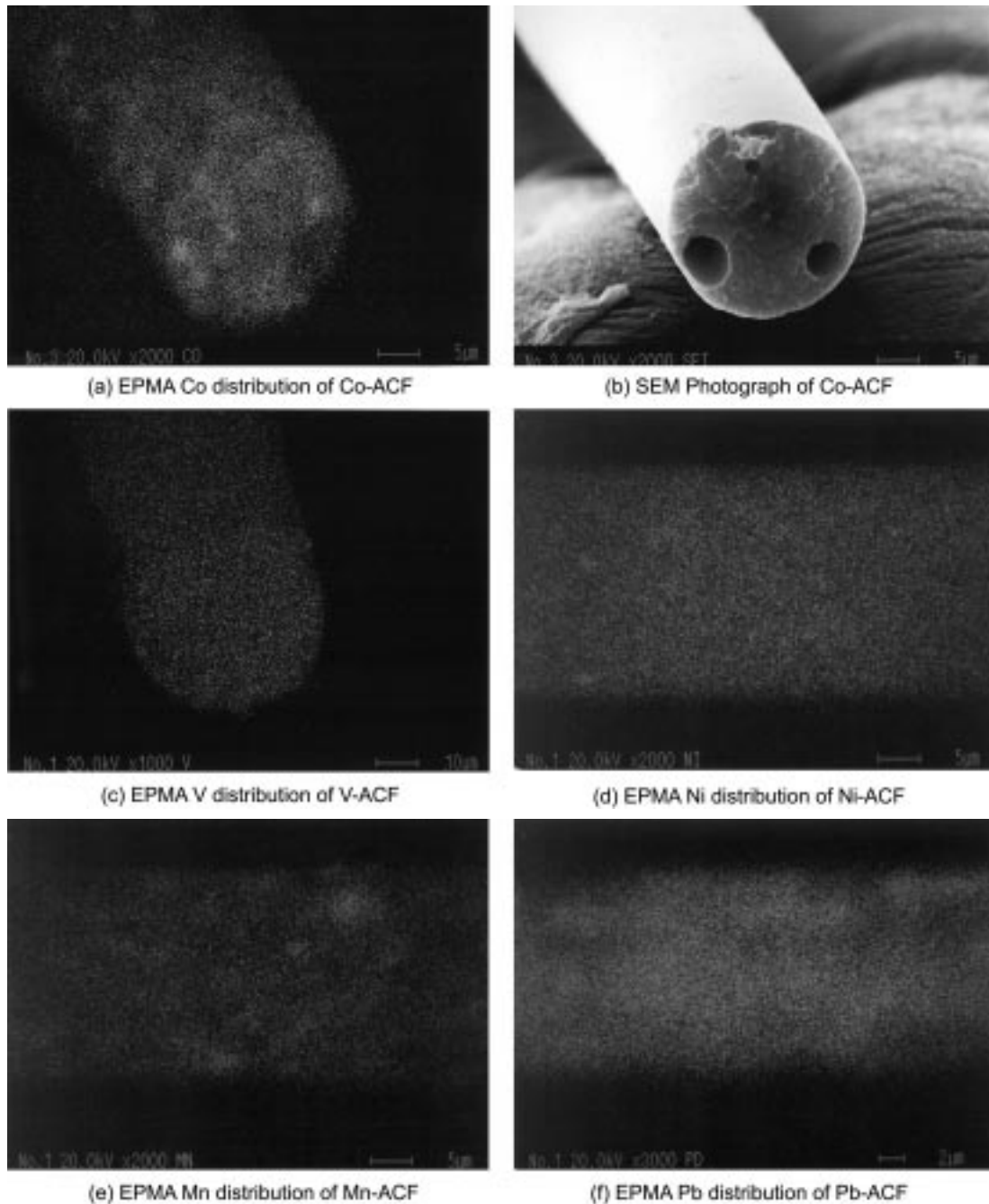
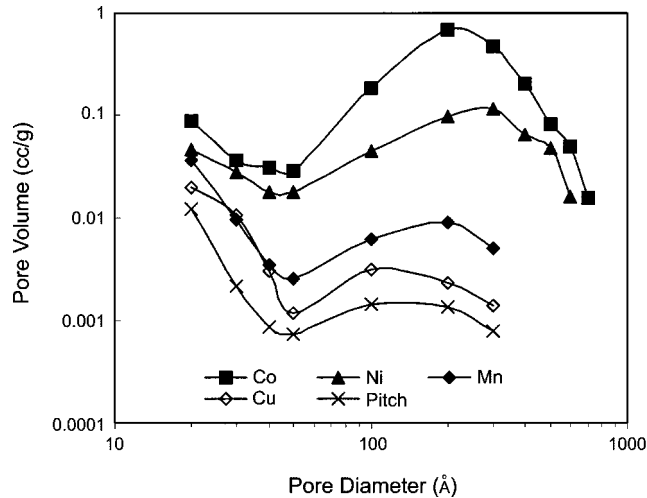


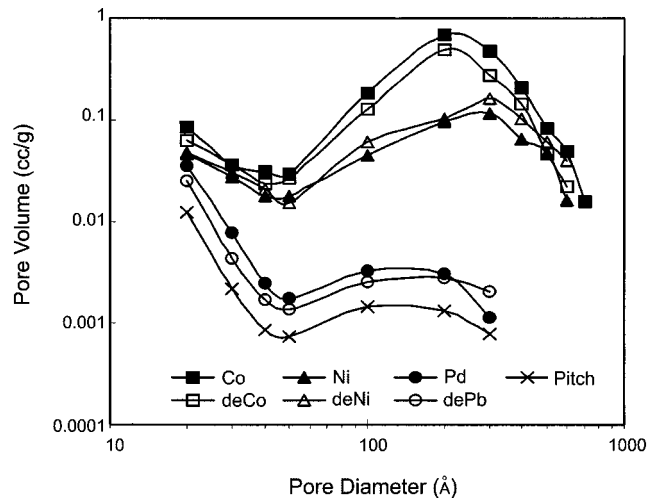
Fig. 1. SEM and EPMA photographs of metal dispersed ACFs.

**Table 1.** BET specific surface area and pore size distribution of M-ACFs

M-ACF	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Mesopore volume (BJH) (ml/g)	Micropore volume (t-plot) (ml/g)	Total pore volume (ml/g)	Mesopore volume ratio (%)
Pitch-ACF	1350	0.007	0.563	0.570	1
Cu-ACF	1270	0.022	0.525	0.547	4
Ti-ACF	1350	0.017	0.506	0.523	3
V-ACF	1290	0.010	0.522	0.532	2
Pd-ACF	1700	0.020	0.613	0.633	3
Cr-ACF	1330	0.025	0.496	0.521	5
Mo-ACF	1570	0.022	0.635	0.657	3
Co-ACF	1370	1.790	0.447	2.237	80
Mn-ACF	1560	0.036	0.615	0.651	6
Al-ACF	1450	0.009	0.589	0.598	2
Ni-ACF	1290	0.447	0.407	0.854	52
Fe-ACF	1240	0.049	0.455	0.504	10

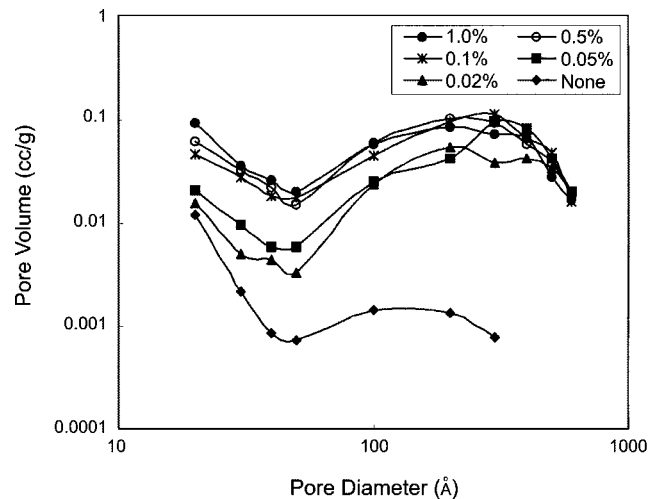
**Fig. 2.** Pore size distribution of metal dispersed ACFs.

는 경우에도 각 금속-탄소의 원자간 결합이 탄소-탄소 결합과는 다른 형태를 나타내므로 탄화 및 활성화과정에서 다른 거동을 나타내어 이 차이가 활성화시에 mesopore로 발달되는 것으로 생각된다. 즉 금속과 탄소가 carbide 형태와 같이 결합을 형성하는 경우, 탄소-탄소 결합에서의 산화반응으로 볼 수 있는 활성화반응 속도는 탄소-금속의 결합에서의 반응속도와 다르게 되므로 이 차이에 의하여 mesopore가 형성되는 것으로 추정된다. 금속과 탄소가 전혀 결합하지 못하는 경우에는 금속-탄소의 간격이 탄화단계에서 형성되어 일부 pore를 형성하고 있으므로 이의 활성화반응에서의 탄소의 산화속도의 차에 의하여 mesopore가 형성되는 것으로 추정되며 이와 같이 금속과 탄소의 결합은 각각 상이하므로 이 차이에 의하여 세공 분포의 차이가 발생되며 또한 mesopore가 일부 또는 크게 발달되는 것으로 판단된다. 가장 mesopore가 크게 발달된 Co-

**Fig. 3.** Pore size distribution of metal dispersed and removed ACFs.

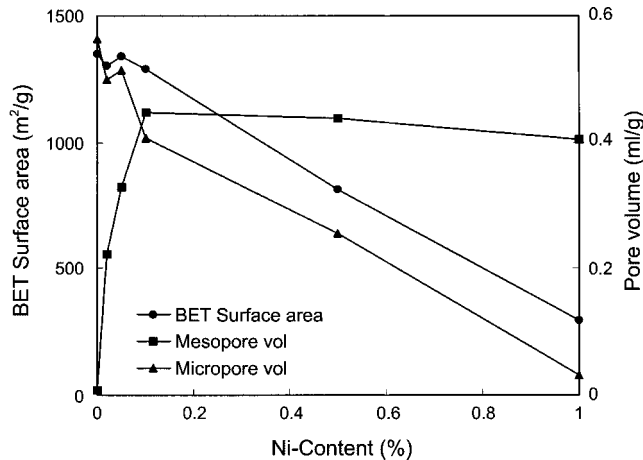
ACF의 경우 탄화처리한 후의 비표면적은 302 m<sup>2</sup>/g 정도로서 활성화처리되지 않았음에도 불구하고 일반적인 탄소섬유의 수 m<sup>2</sup>/g에 비하여 매우 높은 값을 가지고 있다. 이는 위에서 추정 한 바와 같이 700°C에서의 탄화처리에 의하여 이미 가스화반응이 일부 진행되어 pore를 형성하고 있으며 이 pore가 steam 가스화 반응인 활성화단계에서 더욱 발달하여 mesopore를 형성하는 것으로 보인다. 이 부분은 열처리 각 단계에서의 처리의 체계적인 미세구조 분석을 이용하여 상세히 연구할 필요가 있다.

Fig. 3은 금속을 분산시킨 ACF로부터 금속을 제거한 후 전후의 세공분포의 변화를 나타낸 것이다. 산에 의한 금속제거에 의하여 금속만 제거될 뿐 세공분포는 그대로 유지되는 것을 볼 수 있다. Fig. 4, Fig. 5 및 Table 2는 Ni-ACF에 있어서 Ni의 함량에 따른 세공분포의 변화를 나타낸 것이다. Ni의 함

**Fig. 4.** Pore size distribution of Ni-ACFs with respect to Ni contents.

**Table 2.** Pore characteristics with respect to Ni content

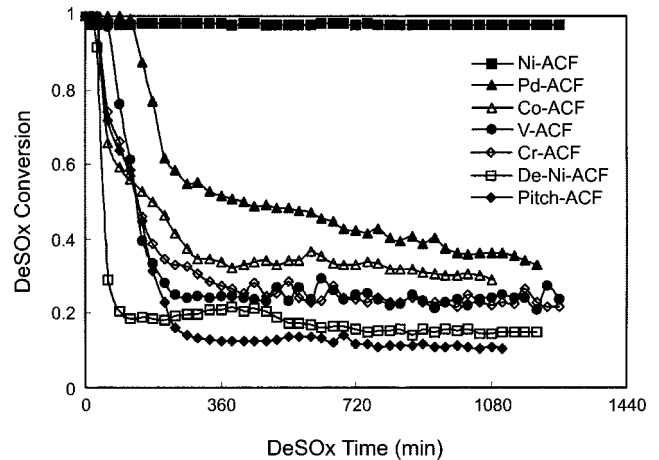
Ni content (%)	BET Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Mesopore volume (ml/g)	Micropore volume (ml/g)	Total pore volume (ml/g)	Mesopore surface area (m <sup>2</sup> /g)	Micropore surface area (m <sup>2</sup> /g)	Mesopore volume ratio (%)
—	1350	0.007	0.563	0.570	11	1339	1
0.02	1300	0.223	0.499	0.722	69	1231	31
0.05	1340	0.329	0.513	0.842	98	1242	39
0.1	1290	0.447	0.407	0.854	199	1091	52
0.5	813	0.438	0.256	0.694	192	621	63
1.0	295	0.405	0.031	0.436	221	74	93

**Fig. 5.** Specific surface area and pore volume of Ni-ACF with respect to Ni content.

량이 0.1%까지는 비표면적은 1290~1350 m<sup>2</sup>/g으로 비슷한 수준을 나타내고 있으나 mesopore volume은 계속적으로 증가하는 것을 볼 수 있는데 0.1% 이상이 되면 비표면적은 크게 감소하며 mesopore volume은 약간씩 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Ni의 첨가에 따라서 mesopore의 형성은 어느 정도까지는 촉진되나 첨가량이 많아지면 탄소-탄소의 결합에서 일어나게 되는 micropore의 형성을 방해하며, 비표면적의 값에 크게 영향을 미치는 micropore가 Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼 급격히 감소하므로 비표면적이 감소하게 되는 것으로 추정된다.

### 3.2. ACF를 이용한 SO<sub>x</sub> 분해반응

Fig. 6은 금속분산 ACF에 의한 SO<sub>x</sub> 분해반응에서의 촉매로서의 성능을 나타낸 것이다. Fig. 6으로부터 금속을 첨가한 ACF의 탈황촉매로서의 성능은 금속을 첨가하지 않고 동일한 조건으로 제조된 pitch ACF에 비하여 첨가된 금속의 종류에 따라서 크게 또는 일부 향상된 결과를 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 특히 Ni를 첨가한 ACF의 경우 1000 ppm SO<sub>2</sub>, 12 L/g-hr에서 98%의 연속반응전환율을 지속적으로 나타내어 일반 pitch계 ACF는 물론 효율이 높은 PAN계 ACF보다도 크게

**Fig. 6.** DeSO<sub>x</sub> reactivity of M-ACFs.

높은 전환율을 나타내고 있다. 기타 Pd-ACF, Co-ACF, V-ACF, Cr-ACF 등도 pitch-ACF에 비하여 높은 전환율을 나타내고 있으므로 탈황촉매로 활용시 기존의 ACF에 비하여 소요량을 감소시킬 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 특정금속에서 탈황반응촉진효과를 나타내는 것은 추가연구를 통하여 mechanism의 규명이 필요하다.

한편 Fig. 6에서의 Ni를 분산시켜 ACF를 제조한 후, 다시 Ni를 제거한 De-Ni-ACF의 경우 pitch-ACF에 비하여 거의 동일한 탈황반응 전환율을 나타내어 크게 감소된 것을 볼 수 있다. 즉 Ni의 제거에 의하여 촉매활성의 향상분이 제거된 것은 활성탄소섬유의 탈황반응의 촉매작용이 Ni의 첨가에 의하여 크게 향상되었음을 나타내고 있다. De-Ni-ACF의 비표면적은 1360 m<sup>2</sup>/g으로 Pitch-ACF의 1350 m<sup>2</sup>/g과는 동일한 수준이나 mesopore가 크게 발달되어 있는데 이 결과는 mesopore의 발달이 탈황촉매반응의 전환율에 그다지 영향을 주지 못하는 것을 의미한다. 그러나 초기 흡착에 의한 연속 breakthrough point에 도달하는 시간은 mesopore가 발달된 De-Ni-ACF가 단시간에 도달되어 mesopore가 발달한 쪽이 보다 신속하게 반응의 평형에 도달되는 것으로 판단되나 실제의 응용에 있어서 최종 평형에 도달된 연속반응전환율이 가장 중요하다고 할 수 있으며 이 같은 중간단계는 큰 의미를 부여하기는 곤란하다.

#### 4. 결 론

여러 가지 금속을 균일하게 담지한 핏치계 활성탄소섬유를 제조한 결과 유기금속화합물을 solvent를 매개로 하여 핏치와 서로 용해시키는 방법에 의하여 매우 균일하게 금속원소가 분산되는 ACF의 제조가 가능함을 확인하였으며 또한 각각의 원소에 따라서 활성화 거동이 달라지는 것을 발견할 수 있었다. 이의 확인을 위한 비표면적 및 세공분포를 관찰한 결과, 동일 활성화조건에서는 비슷한 정도의 비표면적을 나타내나 금속이 담지된 CF의 활성화시 대체로 mesopore가 증가함을 발견할 수 있었으며 특히 Co 및 Ni를 포함하는 ACF에서는 주목할만한 mesopore의 증가를 관찰할 수 있었다. 또한 이를 이용한 탈황실험 결과 금속을 분산시키지 않은 pitch ACF에 비하여 탈황반응전환율이 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며 특히 Ni-ACF, Pd-ACF, Co-ACF, V-ACF 등에서 높은 연속전환율을 나타내었다. 금속이 분산된 ACF로부터 금속을 제거한 후 전후의 pore size distribution 및 탈황반응전환율을 비교한 결과 mesopore가 발달된 세공분포는 그대로 유지되나 탈황성능은 pitch ACF와 동일한 수준의 전환율을 나타내어 mesopore가 반응에 크게 영향을 주지 못하며, 금속의 첨가나 이전의 연구에서 확인된 비표면적의 변화, 반응조건의 변화, ACF 표면의 관능기의 종류와 분포 등이 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 제조된 ACF는 탈황반응 촉매로서의 사용가능성을 기대할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 연구는 과학기술부의 국가지정연구실 사업(99-J00-00-066-00)의 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### References

- [1] Kisamori, S.; Kawano, S.; Mochida, I. "Continuous removal of SO<sub>2</sub> in the model flue gas over PAN-ACF with recovering aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", *Chemistry Letter* **1993**, 1893.
- [2] Kisamori, S.; Kuroda, K.; Kawano, S.; Mochida, I.; Matsumura, Y.; Yoshikawa, M. "Oxidative removal of SO<sub>2</sub> and recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> over PAN-ACF", *Energy & Fuel* **1994**, *8*, 1337.
- [3] Katoh, H.; Kuniyoshi, I.; Hirai, M.; Shoda, M. "Studies of the oxidation mechanism of sulphur containing gases on wet activated carbon fibre", *Applied Catalysis B: Environmental* **1995**, *6*, 255-262.
- [4] Fei, Y.; Sun, Y. N.; Givens, E.; Derbyshire, F. "Continuous removal of sulfur oxides at ambient temperature, using activated carbon fiber and particulates", *Am. Chem. Soc.-Division of Fuel Chemistry* **1995**, *40*(4), 1051-1055.
- [5] Mochida, I.; Kuroda, K.; Kawano, S.; Matsumura, Y.; Yoshikawa, M. "Kinetic study of the continuous removal of SOx on PAN based ACFs - Catalytic activity of PAN-ACF heat-treated at 800°C", *Fuel* **1997**, *76*(6), 533-536.
- [6] Mochida, I.; Kuroda, K.; Kawano, S.; Matsumura, Y.; Yoshikawa, M. "Kinetic study of the continuous removal of SOx on PAN based ACFs - Kinetic model", *Fuel* **1997**, *76*(6), 537-541.
- [7] Raymundo-Pinero, E.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A. "Temperature programmed desorption study on the mechanism of SO<sub>2</sub> oxidation by activated carbon and activated carbon fibres", *Carbon* **2001**, *39*, 231-242.
- [8] Martin-Gullon, I.; Andrews, R.; Jagtoyen, M.; Derbyshire, F. "PAN-based activated carbon fiber composites for sulfur dioxide conversion: influence of fiber activation method", *Fuel* **2001**, *80*, 969-977.
- [9] Ohkubo, T.; Yang, C. -M.; Raymundo-Pinero, E.; Linares-Solano; Kaneko, K. "High temperature treatment effect of microporous carbon on ordered structure of confined SO<sub>2</sub>", *Chemical Physics Letters* **2000**, *329*, 71-75.
- [10] Kim, J. Y.; Lee, J. G.; Hong, I. P.; Lee, S. S. "Preparation of ACF by chemical activation with KOH", *Hwahak Konghak* **1996**, *34*(5), 668-670.
- [11] Kim, J. Y.; Hong, I. P.; Lee, J. G. "Application of PAN-ACF for removal of SO<sub>2</sub> in model flue gas", *J. of Korean Soc. of Env. Eng.* **1997**, *19*(7), 973-980.
- [12] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Amer. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- [13] Oya, A.; Yoshida, S. "Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt", *Carbon* **1995**, *33*(8), 1085-1090.
- [14] Hong, E. H.; Jung, Y. H.; Lee, K. H. "Preparation of mesoporous activated carbon fibers by catalytic gasification", *Korean J. Chem. Eng.* **2000**, *17*(2), 237-240.
- [15] Valenzuela-Calahorra, C.; Fernandez-Gonzalez, C.; Bernalte-Garcia, A.; Gomez-Serrano, V. "Catalysis by alkali and alkaline-earth metals of the gasification in CO<sub>2</sub> and steam of chars from a semi-anthracite with high inorganic matter content", *Fuel* **1987**, *66*(2), 216-222.
- [16] Walker, P. L.; Shelef, M.; Anderson, R. A. "Catalysis of carbon gasification", *Chemistry and Physics of Carbon* **1968**, *4*, 287-383.
- [17] McKee, D. W. "The catalyzed gasification reactions of carbon", *Chemistry and Physics of Carbon* **1981**, *16*, 1-118.