

Preparation of Ceramic Paper Containing Zeolites and Its Characterization

Yoon Jong Yoo,[†] Hong Soo Kim, Sang Ho Jeon,* and Gun Eik Jang*

Functional Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received July 8, 2005; Accepted September 21, 2005)

제올라이트를 함유하는 세라믹종이의 제조 및 이의 특성평가

유윤종[†] · 김홍수 · 전상호* · 장건익*

한국에너지기술연구원 기능재료연구센터

*충북대학교 재료공학과

(2005년 7월 8일 접수; 2005년 9월 21일 승인)

ABSTRACT

The ceramic paper, which could adsorb VOC's effectively, was made by paper-making method with zeolite and ceramic fiber as main constituents. By this experiment, the optimal composition of the slurry for the ceramic paper formation was established. SEM observation showed that zeolite powder was uniformly dispersed and adhered to the paper by applying inorganic binder. The two type zeolites content in the ceramic paper was 26 wt% and its BET surface area was 131 m²/g. The thickness and the basis weight of the ceramic paper were 0.2 mm and 130 g/m², respectively, and it had sufficient tensile characteristics to withstand tensile stress without tearing during corrugation. The total inorganic content of the paper was 78 wt% and organic content was 22 wt%. The equilibrium loading amount of toluene at the toluene partial pressure of 0.2 mmHg was 3.2 wt%.

Key words : Zeolite, Ceramic paper, VOC adsorption, Honeycomb adsorbent

1. 서 론

세라믹 종이로 만든 원통형 허니컴에 분말상태의 제올라이트 또는 활성탄을 담지시켜 만든 흡착소자는 회전식 가스흡착장치에 주로 이용된다. 이러한 허니컴 흡착소자는 하나의 허니컴에 여러 가지 분말상 흡착제를 혼합 담지 할 수 있기 때문에 여러 종류의 가스가 혼합되어 있는 배가스의 흡착 분리에 유리하다. 또한 회전식 가스흡착장치는 운전시 압력 강하가 과립 흡착제를 충전한 고정탑에 비해 적을 뿐만 아니라 하나의 회전하는 흡착로타에 형성된 흡착 및 재생영역에서 흡착, 재생이 동시에 이루어지므로 보다 경제적이고 콤팩트 하다.¹⁻⁴⁾ 특히 과립형 흡착제의 경우에는 실제 공정상에서 흡착제 내부로의 흡착가스 확산속도가 느리기 때문에 과립 내부에 있는 흡착제는 흡착능을 발휘하지 못하고 흡착제 표면에서만 흡착이 일어나므로 흡착제의 이용효율이 약 30%로 낮은 단점이 있다. 반면 허니컴 흡착소자는 허니컴 표면에 흡착제가 고르게 분포되어 있으므로 과립형 흡착제에 비

해 흡착제의 이용효율을 크게 증가시킬 수 있다.⁵⁾ 따라서 저농도, 대용량의 휘발성 유기화합물(VOC : Volatile Organic Compound)을 처리하기 위한 방법으로 회전식 흡착장치에 대한 연구는 활발히 진행 되었으며,⁶⁻⁹⁾ 최근에는 휘발성 유기화합물 뿐만 아니라 CO₂, NO_x, SO_x 등을 흡착 제거 할 수 있는 허니컴 흡착소자의 연구도 진행되고 있다.^{10,11)}

허니컴 흡착소자는 200°C 정도의 고온에서 사용할 수 있도록 세라믹섬유를 주원료로 하여 약 0.2 mm 정도 두께의 다공성 세라믹종이를 제조하고 이를 편파성형 한 후 말아서 원통형 허니컴을 제조하며, 그 표면에 제거 대상 가스의 흡착특성이 우수한 분말상 흡착제를 바인더와 함께 고착시킴으로서 완성된다.¹²⁻¹⁸⁾ 그러나 이제까지는 흡착제가 포함되어 있지 않은 세라믹종이로 허니컴을 제조한 후 허니컴을 흡착제가 분산된 용액에 함침하여 허니컴 표면에 흡착제를 코팅시키는 과정에서 허니컴이 변형되거나 파손될 우려가 있을 뿐만 아니라 함침 후 건조 및 고온 열처리가 필요하므로 많은 에너지가 소비되었다.

따라서 세라믹종이를 제조할 때 세라믹섬유와 함께 제올라이트 분말을 슬러리에 첨가하여 제올라이트를 함유하는 세라믹종이를 만들 수 있다면 허니컴 흡착소자의 제조공정이 단순화되어 에너지소비를 최소화할 수 있다. 본 논문에서는 제올라이트를 함유하는 세라믹종이를 초지방

[†]Corresponding author : Yoon Jong Yoo
E-mail : yjyou@kier.re.kr
Tel : +82-42-860-3118 Fax : +82-42-860-3133

법으로 제조하기 위한 슬러리 최적 조성을 검토하였으며, 제조된 제올라이트 함유 세라믹종이의 표면특성과 기공 분포 및 톨루엔 흡착특성을 분석하여 허니컴 흡착소자를 제조하기 위한 가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 제올라이트 함유 세라믹종이의 제조원료 및 슬러리 제조

세라믹종이의 주원료인 세라믹섬유는 스피닝공법으로 제조된 세라크울(1300-Bulk Fiber, KCC)을 사용하였다. 섬유 굵기는 3 μm 미만이며, 길이는 300 mm 미만으로 일정하지 않다. 특히 세라믹섬유 제조시 섬유로 형성되지 않고 모래알처럼 남아 있는 불순물 입자(shot, 이하 화이버쇼트)의 함유율이 높아 섬유와 화이버쇼트를 분리한 후 사용하였다. 제올라이트 흡착제는 톨루엔 흡착특성이 상대적으로 우수한 기공크기가 0.8 nm 미만인 NaY형 제올라이트(UOP, Hisiv-1000)와 Methyl Ethyle Ketone(MEK) 흡착특성이 우수한 기공크기가 0.63 nm 미만인 ZSM-5형 제올라이트(UOP, Hisiv-3000)를 7:3의 비율로 슬러리에 투입하였다.

Fig. 1은 세라믹종이를 제조하기 위한 슬러리 제조공정을 나타내었다. 1200 rpm 정도로고속교반이 가능한 슬러리탱크에 일정량의 수돗물을 취한 다음 세라믹섬유 및 기타 첨가물들의 해리를 향상시키기 위해 증점제와 분산제를 첨가하였다. 그 후 세라믹섬유, 제올라이트, 유.무기 바인더 등 첨가물들을 약 20분 간격으로 첨가하였으며, 이들 첨가물들의 완전한 해리를 위하여 고속교반 상태로 2시간 유지하였다. 첨가물들의 완전한 해리를 확인 한 후 이들 첨가물들이 초지 공정에서 와이어 메시를 통해 빠져 나가는 것을 방지하기 위하여 일정량의 양이온성 응집제(PW-Starch)를 첨가하였다. 최종 완성된 슬러리 내 고형분의 농도는 0.8 wt%, 점도는 28 cps(30°C), pH는 7.8을

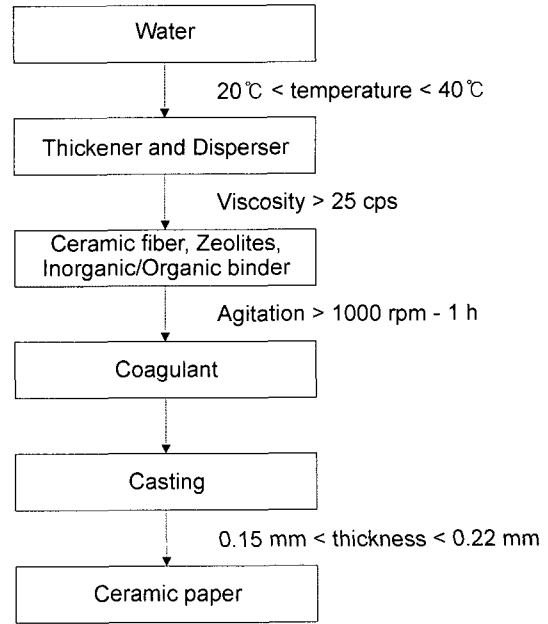


Fig. 1. Fabrication process of the ceramic paper containing zeolites.

나타내었으며, 첨가물들이 응집된 상태로 슬러리 내에 균일하게 분산되도록 유지하였다.

2.2. 초지공정에 의한 세라믹종이의 제조

Fig. 2에 세라믹종이를 제조하기 위한 장치의 공정도를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 세라믹종이 제조장치의 주요 구성은 원료 혼합탱크, 슬러리 이송 공급부, 종이성형 및 자연탈수부, 진공 및 압축에 의한 강제탈수부, 건조부, 회수부로 이루어져 있다. 본 장치에 사용된 와이어메시(wire mesh)는 일반적인 제지공정에서 보편화되어 있는 것으로서 취입길이 15 m, 폭 0.55 m, 통기도 345이며 3중직 엔드레스로 직조한 것을 사용하였다.

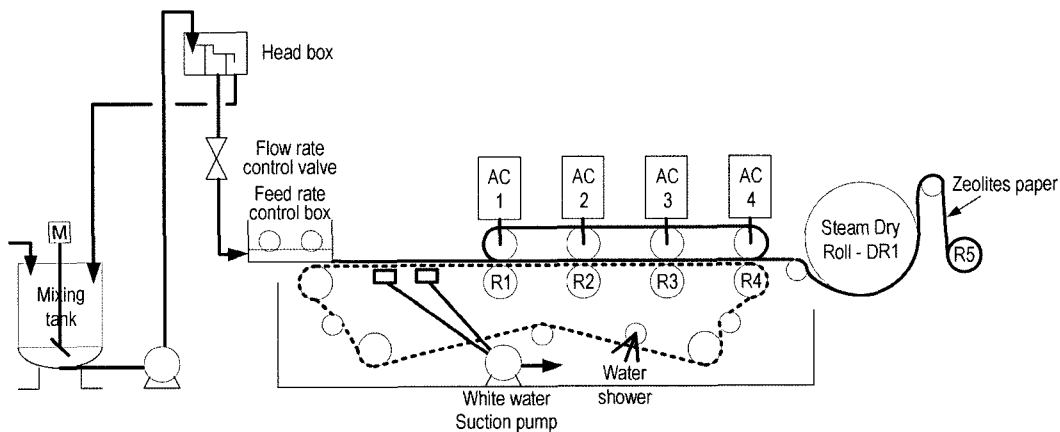


Fig. 2. Schematic diagram of ceramic paper making machine.

원료탱크 및 슬러리 공급탱크는 세라믹섬유 불순물인 하이버쇼트의 비중분리가 이루어지도록 설계하였으며, 슬러리의 일정한 유량과 공급압력을 유지시키면서 세라믹 종이장치의 종이 성형부로 공급함으로써 와이어메시 위에서 고르게 분포시켰다. 그 후 탈수 및 압축, 건조과정을 거쳐 회수 물(R5)을 이용해 세라믹종이를 연속적으로 회수하였다.

2.3. 제올라이트 함유 세라믹종이의 특성분석

제조된 제올라이트 함유 세라믹종이 및 이를 15% 실리카졸에 담지하여 세라믹종이 표면에 분포되어 있는 제올라이트의 고착강도를 향상시킨 세라믹종이의 특성을 X-ray 회절분석, TG-DTA와 기공분포(BET), 톨루엔 흡착량 등으로 측정하였다. 톨루엔 평형흡착량은 중량법 평형흡착량 측정장치(Magnetic Suspension Balance, Rubotherm -30G500P)를 이용하여 30°C, 80°C, 130°C에서 측정하였다. 측정방법은 약 5 mg의 시료를 취하여 200°C에서 진공상태로 1시간 유지함으로써 시료내의 수분 및 흡착물질을 완전히 탈기한 후 시료가 들어 있는 반응기 내부 및 원료가스의 온도를 측정하고자 하는 흡착온도로 유지시키고 톨루엔을 일정 압력으로 공급하여 무게변화가 없을 때까지 유지하여 평형흡착량을 측정한 후 단계적으로 톨루엔 분압을 증가시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제올라이트 함유 세라믹종이의 슬러리 최적특성 및 제조특성

여러 가지 첨가물 및 응집제의 첨가량 변화 실험을 통하여 얻어진 제올라이트 함유 세라믹 종이 제조용 슬러리 최적조성을 Table 1에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 슬러리 중에 함유된 고형분의 양은 약 0.8 wt%이며, 특히 흡착제인 제올라이트 첨가량은 0.2 wt%이다. 슬러리의 농도를 1.0 wt% 이상으로 높일 경우 슬러리의 흐름이 좋지 않아 세라믹섬유와 제올라이트 등 첨가물들이 골고루 분포된 균질한 특성의 세라믹종이를 얻기가 곤란하였고, 슬러리 농도를 0.5 wt% 미만으로 하였을 때는 첨가물들 간의 응집이 어려워 탈수과정에서 와이어메시를 통해 제올라이트와 바인더가 빠져 나감으로 인해 세라믹종이의 특성이 저하 되었다. 일정한 유량으로 공급된 슬러리는 와이어메시 상부에서 균일하게 분포되었으며 자연탈수 및 펌프 흡입탈수에 의해 세라믹종이가 성형된 후 단계적으

로 압축력이 강한 4개의 압축롤을 통과하면서 함수율이 60 wt% 정도로 낮아졌고, 표면온도가 150°C인 건조롤을 통과한 후 회수물에서의 최종적인 함수율은 12 wt%를 나타내었다. 이러한 공정을 통해 얻어진 제올라이트 함유 세라믹종이의 두께는 0.18 mm, 폭 0.5 m, 밀도 130 g/m²를 나타내었으며, 이를 파형화 롤을 통과시켜 허니컴으로 제조하는데 충분한 인장특성을 보였다.

Fig. 3은 Table 1의 조성으로 얻어진 제올라이트 함유 세라믹종이의 표면사진을 보였다. 사진에 나타나듯이 세라믹섬유 및 유기섬유로 형성된 골격 사이에 제올라이트가 고르게 분포되어 있음을 알 수 있으며, 이와같이 균일하게 제올라이트가 분포된 허니컴 흡착소자를 사용하면 비드타입이나 펠렛타입으로 과립한 흡착제를 사용하는 경

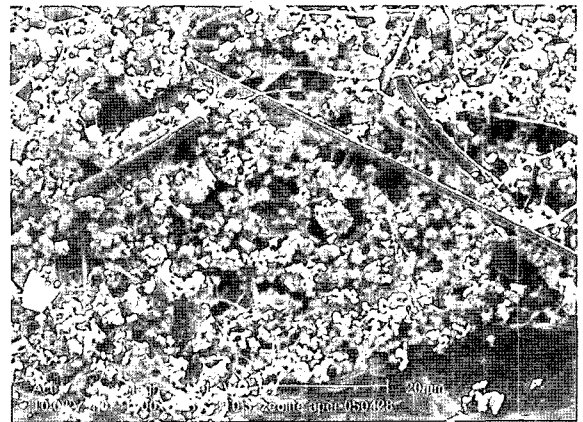


Fig. 3. SEM image of ceramic paper containing zeolites before silica sol impregnation (× 1000).

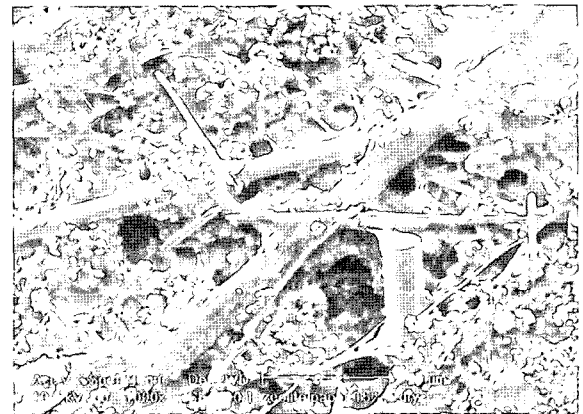


Fig. 4. SEM image of ceramic paper containing zeolites after 15% silica sol impregnation (× 1000).

Table 1. Slurry Composition of Ceramic Paper with Zeolites

Raw materials	Ceramic fiber	Cellulose fiber	Zeolites		Inorganic binder	Organic binder	Coagulant
			Y	ZSM-5			
Concentration (wt%)	0.30	0.08	0.14	0.06	0.12	0.10	0.003

우보다 흡착가스와 제올라이트가 쉽게 접촉될 수 있다는 것을 예측할 수 있다. 또한 Fig. 4에 나타나듯이 제조된 제올라이트 함유 세라믹종이를 15% 실리카 졸에 담지 하여 열처리 하였을 경우에는 제올라이트와 세라믹섬유 등 첨가물이 나노 크기의 실리카 입자에 뒤덮여 짐으로서 제올라이트의 고착강도가 크게 증가하였으며, 이러한 제올라이트 함유 세라믹종이로 만든 허니컴의 경우에는 흡착 가스 유속 10 m/sec 이상에서도 제올라이트의 손실이 전혀 없는 충분한 고착특성을 보였다.

3.2. 제올라이트 함유 세라믹종이의 열적특성 및 기공분포

제올라이트 함유 세라믹종이를 편파성형하여 만든 허니컴 흡착소자가 유해가스를 제거하는 원리는 세라믹종이에 함유된 제올라이트의 온도변화에 따라 가스흡착량이 달라지는 특성³⁾을 이용한 것이다. 상온에서 제올라이트 결정 내 나노미터 크기의 기공에 오염공기가 흡착되며, 허니컴 흡착소자를 150°C 이상의 고온으로 가열시킴으로써 흡착된 오염공기를 제거할 수 있다. 그러나 세라믹종이를 제조할 때 제조특성상 일정량의 유기물 함유가 필수적이므로 일단 세라믹종이를 제조한 후 600°C 정도의 고온 열처리를 통해 유기물을 burn-out시키고, 또한 최소한의 무기바인더를 사용하여 허니컴 흡착소자의 강도를 개선시키는 작업이 필요하다. 따라서 세라믹종이의 유기물을 burn-out하기 위한 적정온도의 선정이 필요하며, 이때 제올라이트 결정이 다른 첨가물들과 반응하는 것을 방지해야 한다.

제올라이트 함유 세라믹종이와 이를 15% 실리카 졸에 담지하여 표면강화 시킨 세라믹종이의 열중량분석실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에 나타나듯이 제올라이트 함유 세라믹종이를 5°C/min로 승온 했을 때 약 250°C 정도에서 세라믹종이에 포함된 유기물의 분해가 시작되어 800°C에서 거의 분해가 완료되었으며 이 때 무게 감

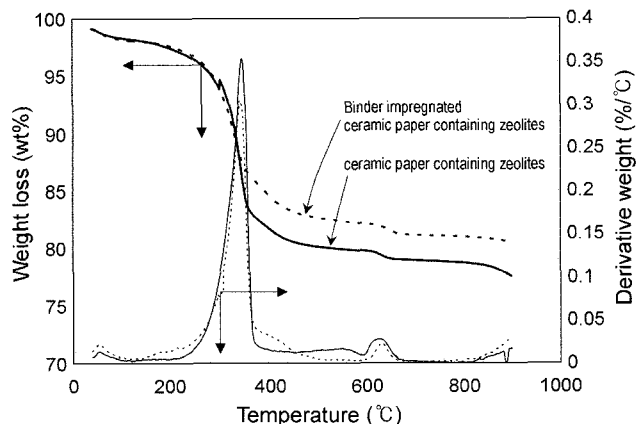


Fig. 5. TG/DTA analysis of the ceramic paper containing zeolites.

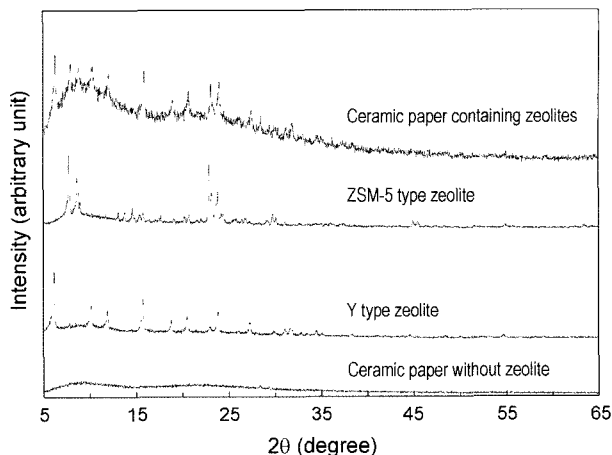


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the ceramic paper and zeolites.

소량은 21.3 wt%을 나타내었다. 이는 슬러리 최적조성에서 무기물의 함량이 78 wt%이므로 세라믹종이 내에 잔존한 약 22 wt%의 유기물이 burn-out되어 나타난 결과이며, 이러한 결과로서 1~2 μm 입자크기를 갖는 제올라이트가 세라믹종이 제조과정에서 손실되지 않고 세라믹종이 내에 모두 보류되었음을 알 수 있다. 또한 응집제를 사용한 제올라이트 입자와 첨가물들 간의 응집을 적절히 유도함으로써 슬러리의 균일한 분산과 함께 첨가물들의 보류가 매우 효과적으로 이루어졌음을 알 수 있다. 한편 세라믹종이의 고온 열처리 후 강도개선과 세라믹종이의 표면에 고착되어 있는 제올라이트의 고착강도를 증가시킬 목적으로 실리카 졸에 담지 한 세라믹종이의 무게 감소량은 19 wt%를 나타냄으로서 실리카 바인더의 표면 코팅량을 약 2 wt% 정도로 최소화 할 수 있었으며, 유기물을 burn-out하기 위한 적정온도는 약 600°C임을 알 수 있다.

Fig. 6은 두 종류의 제올라이트와 제올라이트를 함유하지 않은 세라믹종이 및 제올라이트 함유 세라믹종이를 600°C에서 열처리 한 후의 샘플에 대한 X-ray 회절패턴을 분석한 결과이다. 그림에 나타나듯이 제올라이트를 첨가하지 않고 제조한 세라믹종이는 무결정성 회절패턴을 보이고 있으며, Y형 제올라이트는 회절각(2θ) 6.2°, 10.2°, 11.0°, 15.8° 및 23.9°에서 그리고 ZSM-5형 제올라이트의 경우에는 회절각(2θ) 7.8°, 8.7°, 22.9°, 23.8° 및 29.8°에서 결정의 주요한 피크를 나타내고 있다. 그러나 두 종류의 제올라이트를 함유시켜 제조한 세라믹종이를 600°C에서 열처리 한 샘플의 경우에는 상기한 3종류의 피크가 결합된 상태로 잘 일치되고 있다. 따라서 슬러리 상태에서 제올라이트를 혼합시켜 세라믹종이를 제조하고 이를 600°C에서 열처리한 경우에도 제올라이트가 접촉해 있는 여러 종류의 첨가물들과 반응을 일으키지 않고 그 결정상이 잘 유지되었음을 알 수 있다.

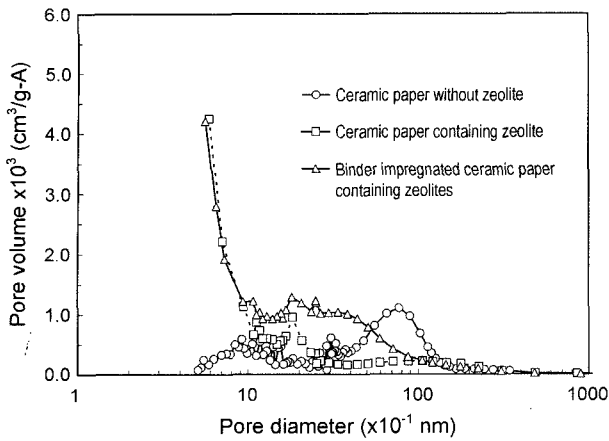


Fig. 7. Pore size distribution of the ceramic papers.

Fig. 7은 제올라이트를 함유하지 않은 세라믹종이 및 제올라이트 함유 세라믹종이를 실리카 졸에 담지하기 전후 시료에 대한 기공분포를 보여주고 있다. 그림에 나타나듯이 제올라이트를 함유하지 않은 세라믹종이(○)는 0.6 nm 정도의 분자크기를 갖는 VOC 가스를 흡착하는데 유효한 2 nm 미만의 기공이 거의 형성되어 있지 않았으며, BET 표면적 역시 $23 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 매우 적은 값을 보여주었다. 그러나 제올라이트를 첨가하여 제조한 세라믹종이(□)의 경우에는 제올라이트에 형성되어 있는 마이크로 포어의 영향으로 1 nm 크기의 기공이 크게 증가하였으며, BET 표면적도 $138 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 나타났다. 이 값은 제올라이트 원료분말의 BET 표면적이 $535 \text{ m}^2/\text{g}$ 임을 감안할 때 약 26%에 해당하는 값으로서 세라믹종이에 함유된 제올라이트의 량(25.2 wt%)과 거의 일치되는 값을 보여주고 있다.

특히 바인더를 사용해 제올라이트의 고착강도를 증가시킨 세라믹종이(△)의 경우에도 바인더를 담지하기 전(□)과 거의 비슷한 수준의 기공특성과 BET 표면적 값을 보여줌으로서 제올라이트에 형성되어 있는 2 nm 미만의 가스흡착 유효기공이 바인더에 전혀 영향을 받지 않고 고착되었음을 확인하여 주었다.

3.3. 제올라이트 함유 세라믹종이의 톨루엔 흡착특성

톨루엔의 kinetic diameter는 0.6 nm로서 Y형 및 ZSM-5형 제올라이트에 의한 흡착 분리가 용이하다. 따라서 제올라이트 함유 세라믹종이를 실리카 졸에 담지 한 후 열처리한 시료를 30°C, 80°C 및 130°C에서 톨루엔 분압 증가에 따른 평형흡착량을 측정하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 톨루엔 분압 0.2(=톨루엔 260 ppmv)일 때 흡착온도 30°C, 80°C 및 130°C에서의 평형흡착량은 각각 3.2 wt%, 1.6 wt% 및 0.3 wt%로 나타났다. 이러한 결과는 30°C, 260 ppmv의 톨루엔 오염공기를 포화흡착한 후 이를 130°C로 올렸을 때 약 2.9 wt%의

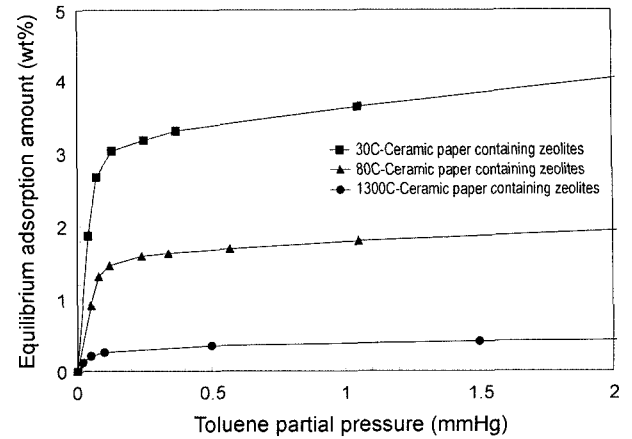


Fig. 8. Toluene equilibrium adsorption amount of the ceramic paper containing zeolites.

톨루엔을 농축 제거할 수 있음을 의미한다. 또한 흡착제의 탈기 온도를 130°C 이상으로 유지해야 제올라이트 기공 내에 흡착된 오염물질을 완전히 제거할 수 있지만 실제 공정상에서는 공정효율을 감안한 설계가 필요하다.

본 실험에서 얻어진 제올라이트 함유 세라믹종이의 톨루엔 평형흡착 특성은 제올라이트를 함유하지 않은 세라믹종이를 만든 후 바인더와 함께 제올라이트를 담지시킨 경우^{13,14)}에 비해 흡착제 담지량 및 평형흡착량이 약 10% 정도 증가하였으며, 이는 세라믹종이를 제조하는 단계에서 제올라이트를 포함시킴으로서 허니컴 흡착소자를 제조하는 공정의 단순화뿐만 아니라 허니컴의 흡착효율도 상승도 예측할 수 있는 결과이다.

4. 결 론

VOC 흡착 제거용 허니컴 흡착소자를 보다 단순한 공정으로 제조하기 위하여 제올라이트를 함유하는 세라믹종이를 초지방법으로 제조하였다. 제올라이트 함유 세라믹종이를 제조하기 위한 슬러리 최적조성은 세라믹섬유 0.3 wt%, 제올라이트 0.15~0.3 wt%, 유기섬유 및 바인더 0.3 wt%이었으며, 슬러리의 최종 농도가 약 0.8 wt%일 때 슬러리의 분산 및 응집특성이 가장 우수하였다. 제조된 제올라이트 함유 세라믹종이는 두께 0.2 mm, 평량 $130 \text{ g}/\text{m}^2$, 무기물 함량 78 wt%를 나타내었고, 이를 허니컴으로 성형하기 위한 충분한 인장특성을 보여 주었다. 또한 세라믹종이에 함유되어 있는 제올라이트는 고르게 분포되어 약 26 wt%의 함유율을 나타내었고, 유기물 burn-out을 위한 600°C에서의 열처리와 바인더의 사용에도 불구하고 제올라이트는 원료 분말상태의 기공특성을 잘 유지하였다.

제올라이트 함유 세라믹종이의 톨루엔 흡착특성은 톨루엔분압 0.2 mmHg, 흡착온도 30°C일 때 3.2 wt%를 나타내어 본 저자가 이미 보고한 바 있는 세라믹종이 제조 후

제올라이트를 담지하는 방법에 비해 20% 증가되었으며, 따라서 세라믹종이를 제조하는 단계에서 제올라이트를 포함시킴으로서 허니컴 흡착소자를 제조하는 공정의 단순화뿐만 아니라 허니컴의 흡착효율도 개선할 수 있는 결과를 가져왔다. 제조된 제올라이트 함유 세라믹종이로 허니컴 흡착소자를 제조하여 사용할 때 흡착된 오염공기의 완전 탈기를 위한 적정온도는 약 150°C 정도로 예측되었다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 산업자원부에서 지원한 청정기술 개발사업의 수행 결과이며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. E. N. Ruddy and L. A. Carroll, "Select the Best VOC Control Strategy," *Chem. Eng. Prog.*, **89** [7] 28-32 (1993).
2. F. I. Khan and A. K. Ghoshal, "Removal of Volatile Organic Compounds from Polluted Air," *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, **13** 527-45 (2000).
3. Y. Mitsuma and T. Hirose, "Performance of Thermal Swing Honeycomb VOC Concentrators," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **31** [3] 482-84 (1998).
4. A. Kodama and M. Goto, "Experimental Study of Optimal Operation for a Honeycomb Adsorber Operated with Thermal Swing," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **26** [5] 530-35 (1993).
5. A. Gupta and D. Crompton, "Choosing the Right Adsorption Medium for VOC Control," *Metal Finishing*, **11** 68-72 (1993).
6. Y. Mitsuma and H. Yamauchi, "Analysis of VOC Reversing Adsorption and Desorption Characteristics for Actual Efficiency Prediction for Ceramic Honeycomb Adsorbent," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **31** [2] 253-57 (1998).
7. Y. Mitsuma and T. Kuma, "Practice of the VOC Abatement by Thermal Swing Ceramic Monolith Adsorbers," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16** [8] 441-45 (1997).
8. A. Kodama, "Temperature Profile and Optimal Rotation Speed of a Honeycomb Rotor Adsorber Operated with Thermal Swing," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **27** [5] 644-49 (1994).
9. T. Kuma, "Reformation of Honeycomb Adsorbent and Scale-Up Technology for Thermal Swing Type VOC Concentrator," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24** [2] 248-53 (1998).
10. M. Suzuki, M. Ishibasi, and K. Ootake, "Method for Decarbonating Waste Gas and Decarbonating Apparatus," *US Patent*, 6,500,235 B2 (2002).
11. T. Maumula, "Adsorbent Catalyst," *US Patent*, 6,818,582 B2 (2004).
12. Y. J. Yoo, H. S. Kim, M. H. Han, and G. E. Jang, "Dispersion Characteristics of Ceramic Fiber in the Slurry and Preparation of Ceramic Paper(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [11] 1042-47 (2002).
13. Y. J. Yoo, H. S. Kim, M. H. Han, and G. E. Jang, "Fabrication of Honeycomb Adsorbents Using the Ceramic Papers for VOCs Removal and Its Adsorption Characteristics(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [11] 1035-41 (2002).
14. Y. J. Yoo, H. S. Kim, M. H. Han, and G. E. Jang, "Toluene and MEK Adsorption Behaviors of Rotary Adsorption System with Zeolite Impregnated Honeycomb Rotor," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **14** [6] 852-56 (2003).
15. Y. J. Yoo, H. S. Kim, and M. H. Han, "Toluene and MEK Adsorption Behaviors of the Adsorption System Using Honeycomb Adsorption Rotor," *Separation Sci. and Tech.*, **40** [8] 1635-51 (2005).
16. H. Ichiura, "Preparation of Zeolite Sheet Using a Papermaking Technique," *J. Mater. Sci.*, **36** 4921-26 (2001).
17. T. Kuma, "A Gas Adsorption Element, Its Manufacture Method and Usage," *European Patent Application*, 91-3,114,468 (1991).
18. T. Kuma, "Method of Manufacturing a Gas Adsorption Element or a Catalyst Carrier Having a Honeycomb Structure," *US Patent*, 5,194,414 (1992).
19. Y. J. Yoo and H. S. Kim, "Adsorption and Desorption Dynamics of VOC on High Silica-Zeolite Honeycomb Adsorbent," *Theories & App. Chem. Eng. Kor.*, **6** [2] 4361-64 (2000).
20. T. Kuma, "Removal Efficiency of Volatile Organic Compounds, VOCs, by Ceramic Honeycomb Rotor Adsorbents, Fundamentals of Adsorption," *M.D. LeVan, Kluwer Academic Publishers, Boston, Massachusetts* (1966).
21. H. S. Kim and Y. J. Yoo, "The Effect of Slurry Composition on the Tensile Strength of Ceramic Sheet for VOC Abatement," *Kor. Soc. Energy Eng.*, Autumn Academic Meeting, 197-204 (1999).