

## 전이금속 이온에 대한 주석 인산염의 선택적 흡착에 관한 물리화학적 특성

안범수<sup>†</sup>

대진대학교 과학기술대학 생명화학부, 교수  
(2020년 10월 6일 접수: 2020년 10월 27일 수정: 2020년 10월 27일 채택)

### Physicochemical Characteristics of Selective Adsorption of Tin Phosphate on the Transition metal ions

Beom-Shu Ahn<sup>†</sup>

*Division of Life Science & Chemistry, Daejin University, Pocheon 11159, Korea  
(Received October 6, 2020; Revised October 27, 2020; Accepted October 27, 2020)*

**요 약 :** Tin bis(monohydrogen orthophosphate) monohydrate 물질의 흡착 성질에 관하여 KCl 수용액을 통하여 조사하였다. 금속이온 농도와 pH를 변화시키면서 어떻게 달라지는지 화학평형에 바탕을 두고 data를 분석하였다. 금속이온들의 흡착 data는 Langmuir 흡착식에 넣어 Langmuir 수치들을 얻는데 사용되었다. Tin phosphate는 산성에서 이온교환 화합물로 작용하였으며, 2가의 전이금속이온에 대해  $\text{Cu}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$ 의 순서로 선택적 흡착성질을 나타내었다. 약한 산성 이온 교환체에서와 같이 금속이온의 교환은 tin phosphate의 선택성을 결정하는데 결정적 역할을 하였다. 모든 경우에서 흡착의 정도는 온도와 농도의 증가와 함께 증가하였다. Langmuir 수치들은 흡착과정 동안의 엔트로피, 엔탈피, 자유에너지 변화량같은 열역학적 함수들을 계산하는데 이용되었다.

**주제어 :** 흡착, 화학평형, 주석 인산염, 전이금속 이온, 이온교환

**Abstract :** The adsorption and ion exchange properties of tin phosphate were studied in an aqueous solution of KCl, varying the pH and metal ion concentration in the solution. The data were explained on the basis of chemical equilibrium. Tin phosphate behaved as an acidic ion exchanger and had an adsorption selectivity toward the bivalent transition metal ions in the following order :  $\text{Cu}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$ . As in the case of a weakly acidic exchanger, the change in hydration of metal ions played the dominant role in determining the selectivity of tin phosphate. In all cases the extent of adsorption increased with an increase in temperature and concentration. The appearance of irregular kinks in the titration curves justified the presence of several exchangeable adsorption sites with different pKa values.

**Keywords :** adsorption, chemical equilibrium, tin-phosphate, transition metal ion, ion exchanger

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: bsahn@daejin.ac.kr)

## 1. 서론

높은 온도나 강한 이온화에 대한 유기물 수지 (organic resin)의 불안정성으로 인하여 무기이온 교환들이 많은 관심을 받고 있다. 다가금속 (multivalent metal)의 산염들, 예를들면 zirconium, aluminium, uranium, cerium, titanium, iron, chromium이나, acesenate, tungstate, oxalate, antimonate, vanadate, molybdate, silicate같은 음이온들이 이온교환체로써 알려져 있다 [1-5].

열적 안정성이라든지 강산, 강알칼리에 대한 저항성 등으로 4가 금속의 인산염들은 가장 바람직한 교환체로써 알려져 있다 [6-9]. 또한 높은 온도에서 방사성 동위원소들의 분리를 위해 요구되는 몇몇 이온들에 대한 높은 선택적 흡착은 이들 물질의 유용성을 배가시킨다고 볼 수 있다. 최근에는 전이금속이 층간 삽입된 4족의 인산염 착물이 고온 고압에서 작용하는 반응 냉각수에서 나오는 부식 생성물의 방사성 동위원소 분리, 선택적 이온교환 기능, 정수작용에서 여러 동위원소들의 분리, 그리고 중요한 공업반응에서 촉매로 쓰이기도 하여 더 많은 관심을 받고 있다 [10-12]. 이들 물질들은 넓은 범위에 걸쳐 분리 응용에 사용될 수 있는데, 특히 방사성 물질의 분리과정이나 물의 정수 과정에서도 유용하게 이용될 수 있다. Iron(III), aluminium, titanium 등의 인산염에 관하여 연구되어 왔으나 [13-15], 주석 4가의 인산염에 대해서는 흡착이나 이온교환 성질에 관하여는 아직 많이 연구되어있지 않다.

본 논문에서는 온도나 농도, pH가 서로 다른 여러 실험 조건에서 Cu, Co, Ni 이온에 대한 주석(IV) 인산염의 선택적 흡착에 관한 물리화학적 특성을 살펴보고자한다.

## 2. 실험

SnCl<sub>4</sub>(99.9% pure), HNO<sub>3</sub>(99.9% pure), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (99.8% pure)는 모두 Aldrich chemicals (USA)의 시약을 사용하였으며, Tin phosphate Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 결정은 SnCl<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액을 반응시켜 얻었다. 1L의 8M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액과 3M의 HNO<sub>3</sub> 용액을 섞어 먼저 반응시키고, 이어서 여기에 P : Sn 비가 2 : 1 되도록 SnCl<sub>4</sub>

를 가한 후, 교반하면서 120 시간동안 반응하였다. 이렇게 반응 후 얻어진 열은 분홍색의 생성물을 걸러내고, pH가 약 4가 될 때까지 증류수를 이용하여 세척한 후 건조하였다. 건조된 생성물을 고온 입자로 만들고 앞으로의 연구를 위해서로 다른 온도에서 열처리 시켰다.

X-ray 회절은 Philips PW 1710 diffractometer(USA)로 부터 Cu K $\alpha$  radiation ( $\alpha=1.54$  Å, at 35kV, 20ml)에서 얻을 수 있었고, 2 $\theta$  회절각도는 2.4 $\theta$ /min 속도로 스캔하였다. FT-IR은 Perkin-Elmer(USA)를 사용하여 2cm<sup>-1</sup> 범위로 400 - 4000 cm<sup>-1</sup> 사이에서 얻었다.

여러 온도에서 tin(IV) phosphate의 전위차 적정은 전극이 통과하는 고무마개가 달린 100ml pyrex cell에서 0.1M KCl 용액을 이용하여 진행하였다. 각각의 실험에서 25ml의 KCl 전해질 용액이 있는 cell에 0.1g의 tin phosphate을 넣고 pH가 일정할 때 까지 기다려 평형에 도달하게 만든 후 pH를 측정하고, 0.01M KOH 표준용액을 마이크로뷰렛으로 조금씩 가하였다. pH가 9에 이를 때까지 KOH 표준용액을 계속 넣어주었다.

Cu<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> 같은 전이금속 이온들의 흡착은 100ml의 마개달린 플라스크에 50ml의 금속 이온 용액을 넣고 수행하였다. 0.1g의 tin phosphate을 넣고 pH를 측정하고 10시간 정도 잘 흔들어주었다. 그리고 나서 거른 후 용액의 pH를 측정하였는데 모든 경우에 2.8에서 4.2 사이의 값을 나타내었다. 거르고 난 용액의 금속 이온 농도는 atomic absorption spectrometer를 이용하여 결정하였다. 이 흡착 실험은 금속이온이 서로 다른 네개의 농도에서(2, 4, 6, 8 x 10<sup>-4</sup> M) 진행하였는데 같은 실험을 반복해서 얻은 결과는 모두 오차범위 안에서 재현성 있는 값을 보여주었다.

## 3. 결과 및 고찰

시료의 XRD 형태가 Fig. 1에 나타나있다. 층간거리 d값 7.8, 4.2, 4.4Å는 다른 층간 phosphates 화합물의 그것과 비슷하였다. Tin phosphate는 일반적인 층간구조를 갖는 화합물들과 유사한 구조를 갖는다고 보여진다. Tin phosphate의 FT-IR은 Fig. 2에 나와 있는데 900 - 1400cm<sup>-1</sup>에서의 강한 흡수띠는 여러 형태의 P-O 진동운동 또는 P-OH의 변형 운동으로부터

기인한다고 볼 수 있다.  $1630\text{cm}^{-1}$ 에서의 흡수 띠는 phosphate와 회합한 물의 OH기의 굽힘 진동으로부터 나왔으며 이것은 시료 결정에 물이 존재한다는 사실을 뒷받침하고 있다.  $3000\text{cm}^{-1}$  부근에서 넓고 강한 흡수 띠는 OH 기의 신축 진동에 따른 것으로, 특히 넓은 띠는 수소결합을 나타내고 있음을 보여주고 있다. 또한  $3450$ 와  $3480\text{cm}^{-1}$ 에서 띠를 볼 수 있는데 이는 Sn-OH, P-OH의 신축진동으로부터 기인한다고 볼 수 있다.

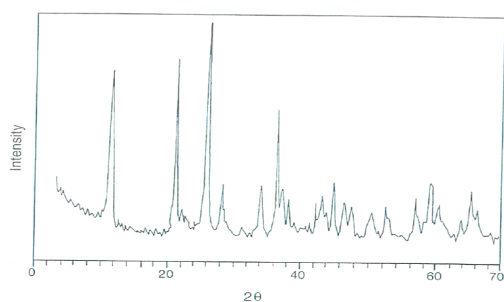


Fig. 1. XRD pattern of tin phosphate calcined at 383 K.

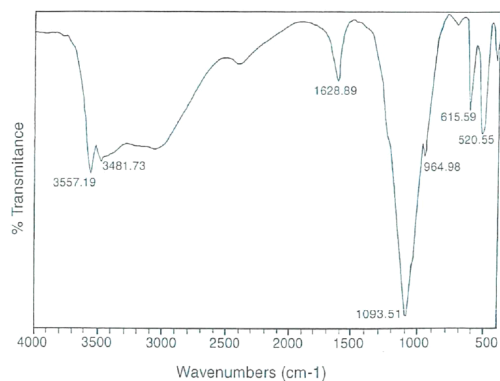
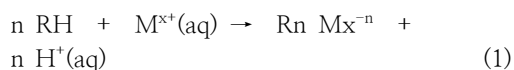


Fig. 2. FT-IR spectra of tin phosphate calcined at 383 K.

여러 온도에서 Tin phosphate의 0.1M KCl에서의 전위차 적정 곡선이 Fig. 3에 나타나 있다. 그림을 보면 온도에 관계없이 KOH 용액을 가했을 때 pH가 점차적으로 증가하는 경향을 나타냈으나, 시료가 없는 경우는 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. 이 이온 교환체의 적정 곡선은 약간 비틀림 모양을 보이는데 이것은 수소 이온이 여러 회합형태를 이루기 때문이라고 생각된다. 흥미

로운 점은 온도가 올라감에 따라 용액의 pH 값들이 아래쪽으로 내려가는데, 이것은 온도가 증가하면서 아래 식과 같이 수소이온이 더 자유롭게 되고 활동도가 증가하기 때문일 것이다.



RH : 교환체,  $\text{M}^{x+}$  : 금속이온

온도가 올라가면서 점점 더 많은 수소이온들이  $\text{K}^+$  이온으로 치환되고 따라서 온도 증가와 함께  $\text{K}^+$  이온의 흡수는 증가될 것이다.

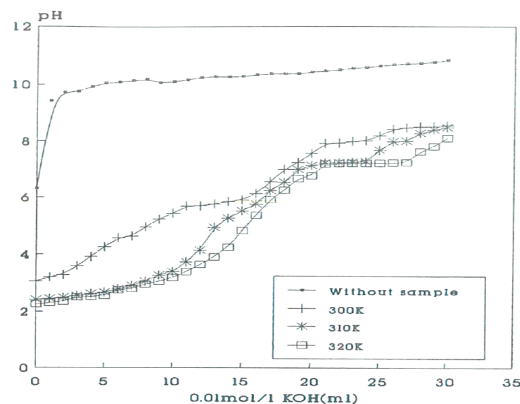


Fig. 3. Potentiometric titration of tin phosphate in an aqueous solution of 0.1M KCl at different temperatures.

Fig. 4는  $\text{Ni}^{+2}$  이온이 있을 때 KCl 용액에서 tin phosphate의 적정 곡선을 보여주고 있다.  $\text{Ni}^{+2}$  이온이 없을 때와 비교해보면 pH가 낮은 값을 나타내는데, 이는 위 방정식에서와 같이 금속이온 흡수는 수산화물에서의 흡착과 매우 유사하게 일어난다고 볼 수 있다. 이온교환 반응에서 일어나는 수소이온이 치환되는 양은 아무것도 없을 경우와 금속이온이 있을 때 각 적정 곡선의 차이로부터 추론할 수 있을 것이다. Tin phosphate가 존재할 때 추가로 소모된 과량의 염기량은 금속 양이온의 흡착 정도를 말해준다. 따라서 위 (1)식을 다음과 같이 평형상수를 써서 나타낼 수 있다.

$$K = \frac{[(\text{R})_n \text{M}^{x-n}] [\text{H}^+]^n}{[\text{RH}]^n [\text{M}^{x+}]} \quad (2)$$

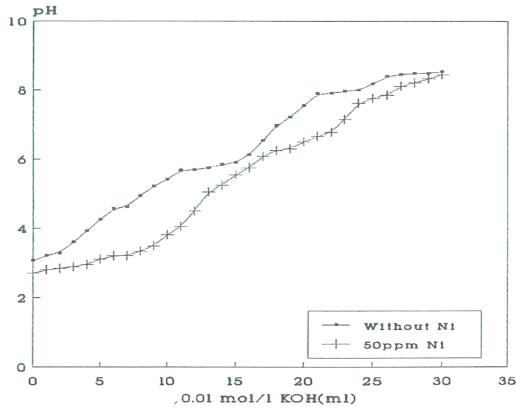


Fig. 4. Potentiometric titration of tin phosphate in an aqueous solution of 0.1M KCl in the presence of Ni<sup>2+</sup> solution.

낮은 흡착 영역에서 [RH]<sup>+</sup>와 [M<sup>x+</sup>] 농도는 상수로 간주될 수 있으며 [(R)<sub>n</sub>M<sup>x-n</sup>]는 C<sub>b</sub>/n와 같다, 여기서 C<sub>b</sub>는 가해진 0.01M KOH의 부피를 가리킨다. 따라서 (2)식을 다음과 같이 단순화 시킬 수 있다.

$$K = [C_b/n] [H^+]^n \quad (3)$$

$$\log C_b = \log K - n + n \text{ pH} \quad (4)$$

(4) 식을 이용하여 log C<sub>b</sub>와 pH 사이의 관계를 그래프로 그리고, 여기서 log K와 n 값을 얻을 수 있을 것이다. Fig. 5에 K<sup>+</sup> 이온의 전위차 적정에 관한 log C<sub>b</sub>와 pH의 관계를 보여주고 있는데 여기서 얻어진 log K와 n 값을 Table 1에 요약하였다. 이 그림에서 흥미로운 점은 직선의 기울기가 중간에 달라진다는 사실이다. Tin phosphate에 의한 K<sup>+</sup> 이온의 흡수는 단순하지 않고 복잡하게 진행된다는 것을 암시하고 있다. 여기서 (4)식이 pH 3-5 범위에서는 잘 맞으나 그 밖의 범위에서는 한계를 나타낸다고 할 수 있다. 그러므로 이식은 흡수농도가 낮을 경우에 더 잘 적용할 수 있을 것이다. 세 그래프 모두 pH 4 부근에서 직선이 변하는데 K<sup>+</sup> 이온을 취하는 site의 수가 온도에 무관하다는 것을 암시하고 있다. Table 1에서 낮은 pH 부근에서 얻어진 n 값을 보면 세 온도 모두 1에 가까운데, 알칼리 금속이온의 치환이 화학양론적으로 다음과 같이 이루어진다는 것을 알 수 있다.

Table 1. Values of log K and n calculated from eq. (4) for K<sup>+</sup> exchange on SnP

시료 번호	온도 (K)	log K	n
1	300	-7.6	1.0
2	310	-7.8	1.1
3	320	-7.9	1.2

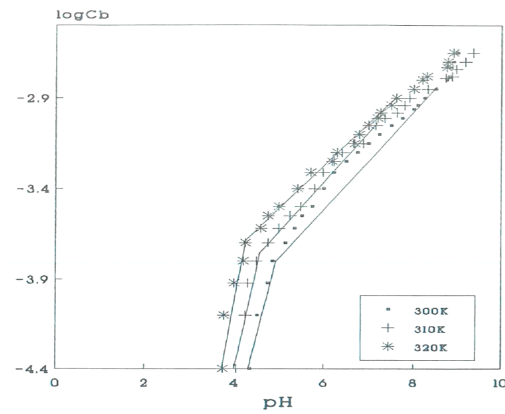
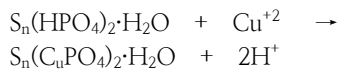
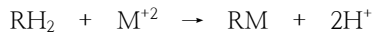
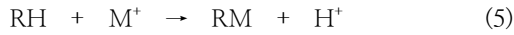


Fig. 5. Plot of C<sub>b</sub> vs pH for tin phosphate in an aqueous solution of 0.1M KCl at different temperatures.

다양한 농도의 Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>을 포함하고 있는 S<sub>n</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 용액의 흡수에 관한 연구를 여러 온도에서 수행하였다 (Fig. 6). 그림을 보면 알 수 있듯이 전체적으로 온도가 올라가면서 tin phosphate에 의한 금속 이온들의 흡수도 같이 증가하는 현상을 보여주고 있으며, 아울러 금속 이온농도가 키지면 흡수량도 증가하는 사실도 알 수 있다. 이 흡수체의 전이금속 이온에 대한 선택성은 Cu<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup>의 순서대로 감소하였다. 이는 금속 양이온들이 고체에서의 입체적 영향이나 각 이온의 안정성과는 관계가 없다고 알려져 있다 [16-18]. 그러나 금속 이온들이 흡수되는 정도를 이온 포텐셜, 금속 양이온들의 가수분해 pH와 비교해보면 이 금속 교환체는 낮은 이온 포텐셜, 낮은 pH에서 가수분해를 하는 양이온을 더 선호한다고 볼 수 있다 (Fig. 7). 즉 낮은 pK<sub>h</sub>를 갖는 이온을 선호한다고 할 수 있다 (K<sub>h</sub>는 금속 양이온의 가수분해 상수). Cu<sup>2+</sup>이 가장 작은 pK<sub>h</sub> (8.0)을 갖고 있어, Co<sup>2+</sup> (pK<sub>h</sub> = 8.9)나 Ni<sup>2+</sup> (pK<sub>h</sub> = 9.9)보다 가장 큰 흡수를

나타낸다고 볼 수 있다. 하나의 금속이온 당 평균적으로 두개의 수소이온이 내보내는 것으로 볼 수 있는데 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있을 것이다.



RH<sub>2</sub> : 교환체, RM : 치환된 형태

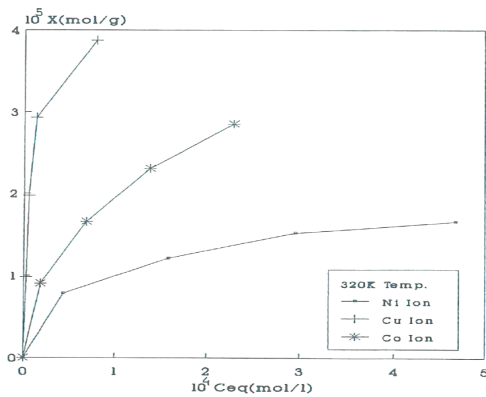


Fig. 6. Adsorption isotherm of Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ions on tin phosphate.

흡수된 수치들은 아래와 같이 변형된 Langmuir 등온흡착식에 잘 들어 맞았다.

$$C_{eq} / X = (1 / b X_m + C_{eq} / X_m) \quad (6)$$

C<sub>eq</sub> : 용액에서 흡수체의 평형농도 (mol/L), X : 흡수체 g 당 흡수되는 물질의 양 (mol/g), X<sub>m</sub> : 단층 흡수에 필요한 흡수되는 물질 양 (mol/g), b : 결합상수

C<sub>eq</sub> / X 와 C<sub>eq</sub> 사이의 그래프(Fig. 8)를 보면 모든 온도에서 직선의 선형을 보여주고 있다. X<sub>m</sub> 과 b의 값은 직선의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있는데 두 값들은 온도가 올라가면서 점차 증가하는 경향을 나타냈다. 이것은 흡수할 때 흡열 반응이 일어나는 것을 의미하며, 온도가 올라가면서 흡수측으로의 평형도 더 유리하다는 사실을

말해주고 있다. Tin phosphate의 이온에 대한 친화력은 분포계수 (K<sub>d</sub>, ml/g)를 통하여 나타낼 수 있으며 아래와 같이 계산될 수 있다.

$$K_d = [(C_{eq}^0 - C_{eq}^c) / C_{eq}^c] v/m \quad (7)$$

C<sub>eq</sub><sup>0</sup>, C<sub>eq</sub><sup>c</sup> 는 각각 용액의 초기농도, 흡수후의 평형농도를 말하고, v/m는 부피/질량 비(ml/g)를 의미한다.

$$\log K_d = n \text{ pH} + D$$

여기서 D = log K + n log(C - n C<sub>mG</sub>)

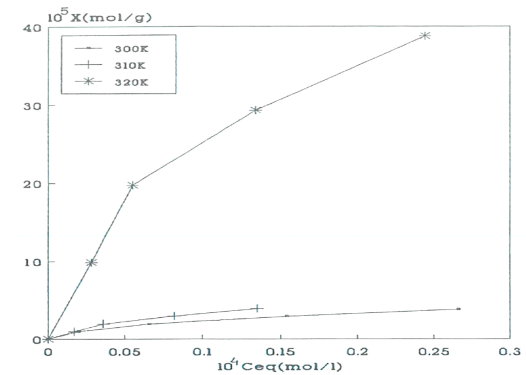


Fig. 7. Adsorption isotherm of Cu<sup>2+</sup> ion on tin phosphate at different temperatures.

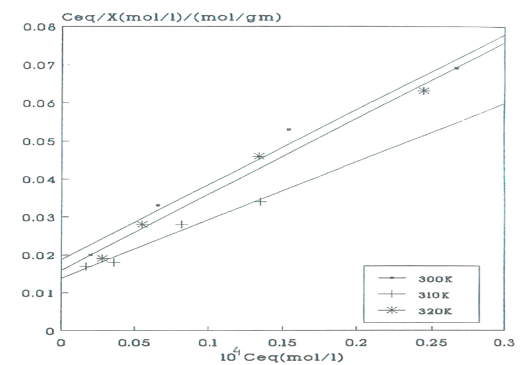


Fig. 8. Langmuir plots for the adsorption of Cu<sup>2+</sup> ion on tin phosphate at different temperatures.

C<sub>mG</sub> = [C<sub>eq</sub><sup>c</sup> / C<sub>eq</sub><sup>0</sup>] v/m : 평형상태에서 용액 중의 총 금속이온 농도

C는 총 교환 능력을 가리키며, n은 흡수된 금속

이온의 이온 전하량을 말한다.

$C_{mG}$  가 매우 작을 때 ( $C_{mG} \ll C$ ) 모든 흡수 되는 자리는 동등하며 D는  $C_{mG}$ 에 대해 독립적이라고 볼 수 있다. 만일 교환체에 있는  $C_{mG}$  양이 매우 작으면, 수소이온 농도가 매우 높아서  $K_d$ 는 급격히 감소하면서 흡수 자리는 동등하지 않게 될 것임을 의미한다.

세 전이금속 이온에 관한  $\ln b$ 와  $T^{-1}$ 의 그래프를 보면 직선임을 알 수 있고 표준 엔탈피와 표준 엔트로피 변화량을 아래 식으로부터 계산할 수 있을 것이다. 그리고 다음과 같은 열역학적 관계 식에서 Gibbs 자유에너지를 알 수 있을 것이다.

$$\ln b = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  값들을 보면  $\Delta H^0$ 와  $\Delta S^0$ 는 양의 값을 보이고,  $\Delta G^0$ 는 음의 값을 나타내는데  $\Delta H^0$ 와  $\Delta S^0$  값이 양이라는 것은 흡열반응이라는 것을 의미하며, 용액으로부터 수화된 금속 양이온들을 제거하는데 일정 양의 열이 필요하다는 것을 나타내고 있다.  $\Delta H^0$ 와  $\Delta S^0$  값도 앞에서와 마찬가지로  $Cu^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2}$ 의 순서로 선택성을 나타내고 있다. 그러므로 금속 양이온 수화에서의 변화는 치환체의 선택성을 결정하는데 중요한 역할을 한다고 볼 수 있다.  $Cu^{+2}$  이온은 수화물(hydrates)에서 대부분의 물 분자를 잃어버리는데,  $\Delta H^0$  값이 제일 큰 것으로 보아,  $Co^{+2}$ 와  $Ni^{+2}$ 의 탈수화 과정에서 보다 더 많은 에너지가 필요하다는 것을 알 수 있다.  $\Delta G^0$  값은 온도 증가와 함께 점점 더 큰 음의 값을 보이는데 이는 온도가 올라가면서 흡수과정이 더 유리해진다는 것을 의미한다.

#### 4. 결론

앞에서 언급하였듯이 tin phosphate는 산성의 이온교환 화합물로 작용하였으며, 2가의 전이금속 이온에 대해  $Cu^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2}$ 의 순서로 선택적 흡착 성질을 나타내었다. 약한 산성 이온 교환체에서와 같이 금속이온의 수화물에서 교환은 tin phosphate의 선택성을 결정하는데 결정적 역할을 하였다. 모든 경우에서 흡착의 정도는 온도와 농도의 증가와 함께 증가하였다. 적정 곡선

에서 비정상적인 꼬임은 서로 다른 pKa 값에서 여러개의 교환 가능한 흡착 자리가 있다는 사실을 말해주고 있다. 이 연구 결과로부터 tin phosphate는 양이온 교환체로써 여러용도로 유용하게 쓰일 수 있다는 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 2020학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

#### References

1. C. Lu, M. Li, and B. Yang, " High refractive index organic inorganic hybrid coatings with nanocrystals", *Colloids and Surfaces. A Physicochem. Eng.*, Vol. 328, pp. 67-72, (2008).
2. S. Lee, B. J. Kim, J. G. Lee, and J. C. Lim, " Synthesis and characterization of interfacial properties of sorbitan lauric surfactant", *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 22, No.1, pp 37-44, (2011).
3. G. Bengtsson, S. Fronaeus, and L. Kloo, "The kinetics and mechanism of hydroxyl amine by iron(III) ion", *Journal of Chem. Soc. Dalton Transactions*, Vol. 12, No.12 pp 2548 - 1552, (2002).
4. S. Hayani, R. Patel, C. Ommen, and R. Rajeev, "Thermal stability of hydroxylammonium nitrate ; role of preparatory routes", *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 129, No. 2 pp 1083 - 1093, (2007).
5. Z. Peng, Q. Wu, T. Cai, and K. Chen, " Synthesis and properties of hydrolysis resistant trioxane surfactants", *Colloids and Surfaces A*, Vol. 342, pp. 127-131, (2009).
6. M. Rozenberg and G. Sholam, "FT-IR spectra of solid poly lysine in the stretching NH mode range", *Biophysical Chemistry*, Vol. 125, No. 1 pp 166 - 171, (2007).

7. G. Y. Noh, J. Y. Suh and S. N. Park, "Ceramide based nano-structured lipid carriers for transthermal dilivery of isoliquitigen", *Kor. J. Chem. Eng.*, Vol. 34, No. 2 pp 400 - 406, (2017).
8. W. G. Cho, K. A. Kim, S. J. Jang, and B. O. Cho, "Behaviour of nanoemulsion containing ceramide and corneum lipids", *J. Cos. Soc. Kor*, Vol. 44, No. 1 pp 31 - 37, (2018).
9. V. Sugumaran and M. Daniel, "Detailed characterization of oil from pyrolysis by FT-IR and mass spectrometry", *J. Chromatography*, Vol. 1058, pp 47 - 56, (2017).
10. S. Park and S. O. Park, "Extracts of housel maggot reduces blood cholesterol". *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, Vol. 31, pp 101-112, (2014).
11. M. Manik, G. Farid, and M. Kruk, "Swollen mixed pluronic micelles as template for poros nanotubes with diverse frameworks", *J. Colloid and Interface Sci.* Vol. 524 pp 455 - 455, (2018).
12. K. S. Chea, H. S. Jeong, J. J. Lee, and S. M. Lee, "Fuel characteristics of yellow polar oil by catalytic pyrolysis", *J. Kor. Oil and Chem.* Vol. 34, No. 1 pp 1 - 11, (2017).
13. K. M. Kim, T. S. Cho, and Y. K. Park, "Ex-situ catalysis pyrolysis of tree over microporos zeolites", *J. Kor. Chem. Eng.*, Vol. 27, No. 4 pp 407 - 414, (2016).
14. S. K. Joo, I. G. Lee, H. W. Lee, and S. C. Kim, "Catalytic conversion of pinus densiflora over mesoporos catalysts", *Nanoscience and nanotechnology*, Vol. 16, No. 2 pp 1616 - 1619, (2016).
15. T. S. Jo, S. H. Choi, and H. W. Hwang, "Properties of quercus variabilis oil prepared by sample preparation", *J. Kor. Oil Chem.*, Vol. 32, No. 1, pp 83 -91, (2015).
16. S. J. Kim, Y. L. Jeong, J. J. Nam, and J. H. Jang, "A study of stabilatton foractive ingredients usVing swillen micelle", *J. Soc. Cos. Sci. Kor.*, Vol. 42, No. 1, pp 9 -13, (2016).
17. T. Song, L. Li, F. Yang, and X. Zhi, "Hypocholesteremic effects of 2-hydroyl3-decyl ammonium propyl chloride", *J. Biomaterials Sci.*, Vol. 23 pp 1107-1114, (2012).
18. Y. Jin, S. Tian, J. Guo, and S. Gao, " Synthesis, characterization and exporatory application of anionic surfactant estersulfonate from waste oil" , *J. Surfactants Deterg*, Vol. 19, pp. 467-475, (2016).