

정수 슬러지로부터 제조된 촉매 상에서 부탄올 탈수반응을 통한 부텐 제조

김고운 · 배정현 · 최현희 · 이철호 · 전종기[†]

공주대학교 화학공학부
330-717 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24
(2014년 10월 27일 접수, 2014년 12월 4일 수정본 접수, 2014년 12월 9일 채택)

Synthesis of Butenes through Butanol Dehydration over Catalyst Prepared from Water Treatment Sludge

Goun Kim, Junghyun Bae, Hyeonhee Choi, Choul-Ho Lee and Jong-Ki Jeon[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonan-daero, Cheonan, Chungnam 330-717, Korea
(Received 27 October 2014; Received in revised form 4 December 2014; accepted 9 December 2014)

요 약

본 연구의 목적은 정수 슬러지로부터 제조된 다공성 물질의 촉매 기능을 평가하기 위한 것이다. 촉매의 구조적 특성은 질소 흡착-탈착 등온선, 주사 전자 현미경 및 X선 회절을 이용하여 조사하였다. 정수 슬러지로부터 제조된 촉매는 메조 기공과 미세 기공을 동시에 보유하고 있으며, 촉매의 비표면적은 157 m²/g이다. 촉매의 산특성은 암모니아 승온탈착법과 피리딘 흡착 적외선 분광법으로 분석하였다. 고정층 촉매 반응기에서 2-부탄올의 탈수 반응을 수행한 결과, 350 °C의 반응 온도에서 1-부텐, 트랜스-2-부텐 및 시스-2-부텐의 수율은 각각 25.6 wt%, 19.2 wt% 및 29.9 wt%이었다. 정수 슬러지로부터 제조된 촉매의 2-부탄올 탈수 반응 활성은 브뢴스테드 산점와 루이스 산점으로 이루어진 산점을 보유한 것에 기인한다. 부탄올의 탈수 반응에 의해 C₄ 올레핀을 제조하는 반응에서 정수 슬러지로부터 제조된 촉매의 활용 가능성을 확인하였다.

Abstract – The objective of this study is to evaluate the catalytic potential of the porous material prepared from water treatment sludge. The textural properties of the catalyst were studied using N₂ adsorption and desorption isotherms, scanning electron microscope, and X-ray diffraction. The pellet-type catalyst prepared using water treatment sludge is determined to be a material that contains mesopores as well as micropores. The specific surface area of the catalyst is 157 m²/g. Acidic characteristics of the catalyst are analyzed by temperature-programmed desorption of ammonia and infrared spectroscopy of adsorbed pyridine. 2-Butanol dehydration reaction was carried out in a fixed bed catalytic reactor. Yields of 1-butene, trans-2-butene, and cis-2-butene at 350 °C were 25.6 wt%, 19.2 wt%, and 29.9 wt%, respectively. This catalytic activity of the catalyst based on water treatment sludge in 2-butanol dehydration is due to the acid sites composed of Brønsted acid sites and Lewis acid sites. It was confirmed that the catalyst based on water treatment sludge can be utilized to produce C₄ olefin through butanol dehydration.

Key words: Water Treatment Sludge, Catalyst, Acid Site, Butanol Dehydration, C₄ Olefin

1. 서 론

인구 1인당 물 소비량이 증가하게 되며 그에 따른 정수 처리시설이 증가하게 되었다. 따라서 정수 처리시설에서 발생하는 정수 슬러지의 양도 함께 증가하게 되었다. 국내의 정수 처리 시설은 2008년 기준에 500개 이상이 분포하고 있고, 하루에 발생하는 정수 슬러지의

양은 약 1,400톤이 발생하고 있다. 이는 점점 더 산업이 발달하고, 상수원수의 오염에 따라 시간이 갈수록 증가하고 있다[1-5]. 이러한 문제는 국내에서 국한되지 않고 국외에서도 발생하고 있다[6,7]. 생성된 정수 슬러지의 경우에는 2013년 해양오염 방지법이 시행되기 전까지는 매립, 해양배출, 재활용 등의 방법으로 처리하였다. 하지만 매립의 경우 매립지 확보가 힘들어 졌고, 해양배출의 경우에는 해양오염 방지법에 의하여 해양으로 투기가 어렵게 되었다[3,8]. 따라서 상대적으로 적은 비중을 차지하고 있었던 재활용 방법이 대두가 되고 있다. 현재 많이 이용하고 있는 재활용 방법에는 벽돌, 보도블럭, 타일 등이 있다. 하지만 이와 같은 재활용 방법들은 소각 시에 높은 온도를 올리면서 처리 비용의 문제를 가지고 있다. 다른 방법

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr

‡이 논문은 공주대학교 박규영 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

으로는 농작물 재배를 위한 토양 개량제와 주입제, 성토제 그리고 시멘트와 오염제료 등으로 사용하는 방법들이 있다. 하지만 이러한 재활용 방법들 중에서는 토양 개량제와 주입제, 성토제 등은 정수 슬러지 속에 중금속과 유해 화학물질들이 함유되어 있는 것들도 있어 중금속으로 인한 토양의 오염과 중금속에 오염된 토양에서 생성된 음식을 섭취했을 때의 2차 피해 등으로 인하여 어려운 부분이 있다[1-5].

일반적으로 정수처리장에서 침전제로 사용한 알루미늄염이 가수분해되어 수산화알루미늄이 주성분인 젤 형태의 침전물이 생기는데 이를 정수 슬러지 또는 알룸 슬러지(Alum sludge)라고 부른다. 일반적인 정수 슬러지는 35~50%의 SiO_2 , 20~30%의 Al_2O_3 을 함유하고 있으며, 15~30%의 유기물과 물이 포함되어 있다. 정수 슬러지의 무기질성분 중 Al_2O_3 가 30% 정도 함유되고 있는 점을 감안하여 흡착제, 촉매, 이온교환제 등의 용도로 사용 중인 제올라이트로 전환하는 것이 가능하다[4].

오늘날 기초 화학 산업은 나프타 및 에탄 분해공정으로부터 얻을 수 있는 에틸렌, 프로필렌, 및 C_4 올레핀 유분 등을 기반으로 하고 있다. 하지만 석유 매장량의 고갈로 인하여 화학 산업의 원료는 원료가 천연가스, 석탄과 바이오매스로 범위가 넓어지고 있다[9]. C_4 올레핀 유분은 기초 화학 제품의 하나로써 다양한 종류의 고분자 중합에서 단량체로 사용이 되고 있다. 이렇게 사용되는 단량체의 경우 국내에서는 연간 수십만 톤 이상이 사용되고 있으며, 매년 수요가 증가하고 있다. 최근 중동 및 전 세계적으로 에탄 분해공정이 확대되고, 세일가스의 활용이 가시화되고 있으나, 이 공정들에는 부텐은 생성이 되지 않는다. 이로 인해 부텐의 공급 부족이 심화될 것으로 전망된다[10]. 이러한 이유로 바이오매스로부터 얻을 수 있는 부탄올로부터 탈수반응을 통해서 부텐을 제조하기 위한 공정이 주목을 받고 있다. 부탄올 탈수 반응에 사용되는 촉매들은 제올라이트, 지르코니아 계열 및 메조기공 실리카 계열 등의 고체산 촉매 등이 연구되고 있다[11-17].

본 연구는 정수 슬러지의 촉매로의 재활용 가능성을 확인하는 것에 초점을 두었다. 본 연구의 연구진은 최근에 정수 슬러지를 재활용한 흡착제에 관한 연구 결과를 발표한 바 있으나 [18,19], 화학 반응용 불균일계 촉매로서의 활용에 관한 연구 결과는 아직 찾아보기 힘들다. 본 연구에서는 정수 슬러지의 주요 구성 성분이 Al_2O_3 및 SiO_2 인 점을 착안하여 정수 슬러지를 가공하여 산점을 보유한 다공성 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조한 촉매로서의 물리적 특성 및 산 특성을 분석하고, 부탄올 탈수 반응을 통한 부텐 제조 반응용 촉매로서의 활용 가능성을 모색하였다.

2. 실험방법

2-1. 정수 슬러지를 이용한 촉매 제조 방법

정수장에서 채취한 정수 슬러지에 인산을 첨가하여 수열합성 과정을 통해서 가공하였다. 정수 슬러지 1 kg, 증류수 400 g, H_3PO_4 (85%, Junsei Chemical Co.) 100 g을 회분식 반응기에 투입하고, 100 °C의 온도를 유지하며 2시간 동안 교반시켜 수화반응을 진행하였다. 그 다음 생성된 고체는 여과하여 증류수로 세척한 후, 60 °C에서 건조하여 처리하였다. 케이크 형태의 가공 슬러지를 분쇄기로 분쇄하여 분말 형태로 만들었다. 이 분말을 정수 슬러지 가공 분말이라 칭한다.

정수 슬러지 가공 분말로부터 압출기를 사용하여 촉매 펠렛을 제조하였다[18,19]. 정수슬러지 가공분말 100 g에 증류수 63 g을 혼합하고, 여기에 바인더로서 메틸 셀룰로스(methyl cellulose, MC)를 5 g 첨가하였다. 촉매 성형은 쌍축 압출성형기를 사용하였고 직경 2.0 mm인 셀(cell) 37개를 가진 다이(die)를 사용하였다. 정수 슬러지 가공분말과 메틸 셀룰로스 및 물의 혼합물을 잘 반죽한 다음, 압출기 호퍼에 주입했다. 압출 속도는 배럴 회전 속도를 기준으로 약 40 rpm을 유지하였다. 입상 흡착제의 길이를 약 5.0 mm 정도의 크기로 절단하고, 110 °C에서 24시간 동안 건조한 후, 500 °C에서 3시간 동안 소성하였다.

2-2. 촉매의 특성 분석

제조한 촉매의 성분 분석은 형광 X-선 성분 분석기(XRF, SEA2220A)를 이용하여 분석을 하였다. 관구 목표 원소는 Rh 이고, 분해능은 165 eV 정도의 진공상태의 실리콘 반도체 검출기를 사용하여 분석하였다. 질소흡착 실험을 통해서 흡착량 곡선과 표면적을 측정하였다. BEL JAPAN, INC의 BELSORP mini II를 이용하여 77 K에서 분석하였다. 촉매의 표면적과 기공의 크기 등은 각각 BET와 BJH 방법을 이용하여 계산하였다. 촉매의 결정 구조 확인은 XRD에 의해 확인하였다. X-선 회절 분석은 Rigaku Miniflex600을 사용하여 40 kV, 15 mA의 제너레이터(generator)를 이용하였으며, 스캔 속도는 10°/min로 분석을 하고, 튜브는 Cu 타겟(target)을 이용하였다. 검출기는 D/tex Ultra를 사용하여 5-100 도까지 분석하였다. 펠렛형 촉매의 압축강도의 측정은 Universal Testing Machine (UTM) 장비를 이용하여 분석하였다. 시험 속도는 분당 1mm/min의 속도로 측정하였다. 샘플 분석은 흡착제 1개당 5번의 측정을 통하여 얻어진 값의 평균값으로 촉매의 강도를 결정하였다.

촉매의 산세기와 산점의 양을 분석하기 위하여 암모니아 승온 탈착 실험(NH_3 -TPD)를 사용하였다. 암모니아 승온 탈착 실험은 BEL Japan Inc.의 BEL-CAT-B를 사용하여 분석하였다. 시료를 실온에서 200 °C까지 분당 15 °C의 가열속도로 헬륨 흐름(50 ml/min) 하에서 탈기하였다. 200 °C에서 한 시간 동안 유지한 후 100 °C로 냉각하였다. 100 °C에서 암모니아를 30분 동안 흡착시킨 후 2시간 동안 헬륨을 흘려서 물리 흡착된 암모니아를 제거하였다. 분당 15 °C의 승온 속도로 550 °C까지 온도를 증가시키면서 탈착되는 암모니아를 열전도도 검출기(TCD)로 분석하였다.

촉매의 산점의 종류를 확인하기 위하여 피리딘을 흡착하여 FT-IR을 분석하였다. 시료 0.013 g을 직경 13 mm의 몰드에 넣고 압력을 가하여 원형의 펠렛으로 만들었다. 원형의 펠렛이 장착된 셀을 진공 상태에서 350 °C까지 가열한 뒤 다시 상온으로 냉각한 후에 백그라운드(background) 스펙트럼을 얻었다. 상온에서 IR 스펙트럼을 얻고, 피리딘을 일정량(약 3 torr 미만)을 흘려서 약 40분간 흡착시킨 후 진공상태로 유지한 다음, 온도를 올리면서 IR 스펙트럼을 얻었다. 피리딘 흡착-IR(Py-IR)은 Spectrum GX(Perkinelmer) 장비를 이용하였다.

2-3. 부탄올 탈수 반응

2-부탄올 탈수 반응은 기상 연속식 고정층 반응기를 사용하여 수행하였다[9,20-22]. 반응기는 SUS로 제작하였고 내부 직경은 4 mm이다. 시린지 펌프를 사용하여 2-부탄올을 반응기에 주입하고, 운반 가스인 질소의 유량은 질량유량조절기를 사용하여 조절하였다. 기

상 반응을 진행하기 위해 반응 실험 장치의 전체 관은 가열 밴드를 사용하여 120 °C 이상으로 가열하였다. 원통형 가열로를 사용하여 반응기를 가열하였고, 촉매층 바로 위에 K-type 열전쌍을 설치하고 온도조절기를 사용하여 반응기의 온도를 조절하였다.

부탄올 탈수 반응 실험은 펠렛 촉매를 분말 형태로 분쇄하여 수행하였다. 촉매 0.01 g을 넣어 가열로에 장착한 후에 반응기의 온도를 350 °C까지 가열하였다. 2-부탄올을 1 ml/h(액상 기준)로 투입하고 N₂는 200 ml/min로 흘렸다. 반응 생성물의 조성은 반응기 출구와 직접 연결된 GC(YL 6000 GC, YL Instrument Co.)를 이용해 분석하였다. GC의 컬럼은 HP-Plot-Q(30 m × 0.53 mm)를 이용하였으며, 검출기는 불꽃이온화검출기(Flame ionization detector)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 정수 슬러지를 이용하여 제조한 촉매의 특성 분석

촉매의 성분분석을 XRF로 측정한 결과 촉매의 성분은 Table 1에 나타나 있는 것처럼 알루미늄, 실리카, 인, 철, 황 그리고 칼륨으로 이루어져 있다. 그 중에서 알루미늄, 실리카와 인이 가장 많이 함유되어 있는데 각각 32.0, 36.0, 14.4 wt% 함유되어 있는 것으로 나타났다. 이는 제조한 촉매의 성분 구성은 일반적인 알루미 슬러지와 유사하였다[18].

촉매의 결정 구조 확인하기 위하여 XRD 패턴을 분석하여 본 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 25.46°와 26.48° 근처에서 피크가 생성되는 것을 확인 할 수 있다. 이 XRD 패턴은 JCPDS database의 AlPO₄ (JCPDS card No.34-151) 또는 수화된 AlPO₄(JCPDS card No. 10-

0423, 25-0018, 33-32, 33-0033, 34-151)과 유사하다[4]. Kang 등은 알루미 슬러지와 인산을 수열합성하여 제조한 물질이 AlPO₄-type 물질과 유사한 XRD 패턴을 보인다고 보고한 바 있다[4]. 본 연구에서 정수 슬러지에 바인더를 첨가 하여 펠렛 형태의 촉매를 제조하여 고온에서 소성한 촉매의 경우도 본래의 AlPO₄-type 구조가 변하지 않고 유지되어 있다.

SEM으로 관찰한 촉매의 구성 물질들의 형태를 Fig. 2에 나타내었다. 소성 전(Fig. 2(a))과 소성 후(Fig. 2(b) 및 2(c))의 형태는 큰 차이가 없이 모두 괴상 형태의 슬릿들로 이루어져 있다. 또한 0.5~10 μm 크기의 입자들로 구성되어 있다.

질소흡착 실험을 통해서 촉매의 BET 표면적과 기공의 부피는 각각 157 m²/g 및 0.17 cm³/g로 나타났다. Fig. 3은 촉매의 질소 흡착-탈착 등온선 그래프이다. P/P₀가 0.6~0.9 범위에서 흡착과 탈착 곡선에 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 이는 IUPAC 분류에 제 V형의 히스테리시스 곡선이 생성이 되는 것이 확인되며, 이를 통하여 촉매가 메조 기공을 갖고 있음을 알 수 있다[23]. 이 메조 기공의 평균 반지름은 BJH 그래프에서 약 1.2 nm 정도인 것으로 나타났다. 한편, UTM으로 측정한 촉매의 압축 강도는 3.2 N/mm²이다.

Table 1. Results of chemical analysis of catalyst prepared from water treatment sludge

Element	Quantity (wt%)
Al ₂ O ₃	32.0
SiO ₂	36.0
P ₂ O ₅	14.4
Fe ₂ O ₃	9.8
SO ₃	3.7
K ₂ O	2.3

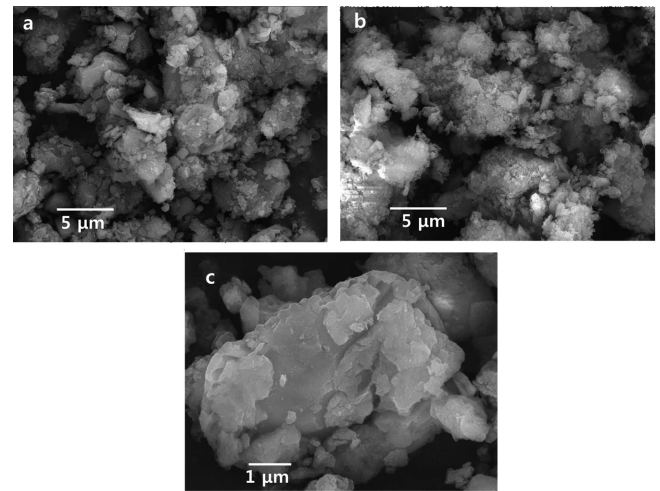


Fig. 2. SEM images of the catalyst prepared from water treatment sludge. (a) before calcination, (b) after calcination

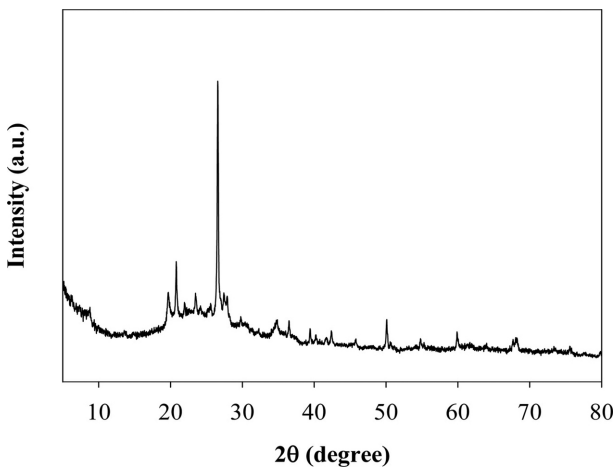


Fig. 1. XRD pattern of the catalyst prepared from water treatment sludge.

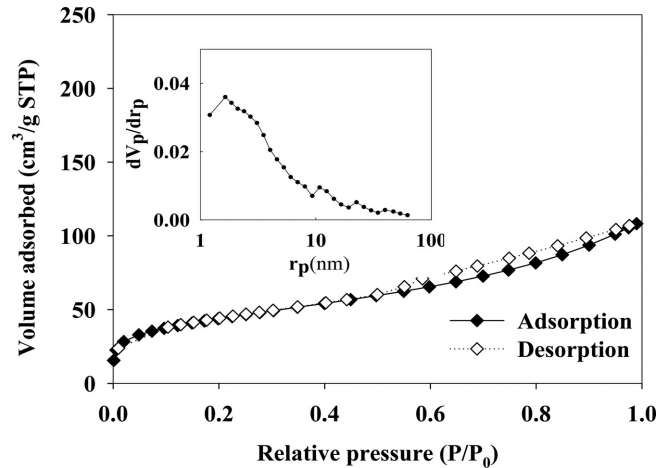


Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherm and BJH plot of the catalyst prepared from water treatment sludge.

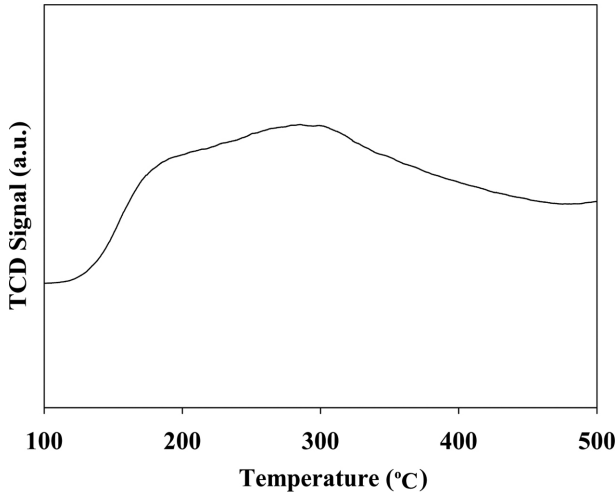


Fig. 4. Temperature-programmed desorption of ammonia over the catalyst prepared from water treatment sludge.

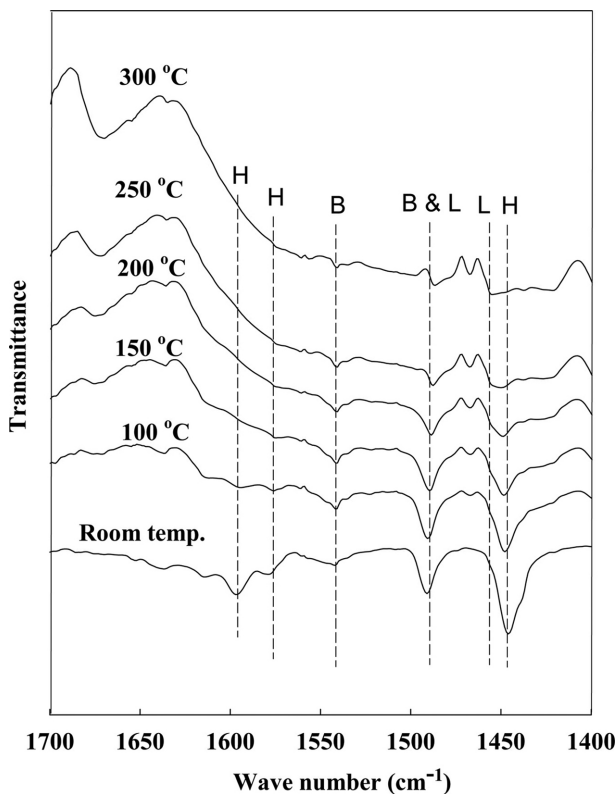


Fig. 5. FTIR spectra of adsorbed-pyridine over the catalyst prepared from water treatment sludge (The sample was desorbed under 10^{-3} torr at a range of 25-300 °C).

촉매의 산점의 양과 세기를 알아보기 위한 암모니아-TPD 실험 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 암모니아-TPD 그래프에서 200 °C 부근에서 피크가 나타나고 300 °C 부근의 피크가 겹쳐서 나타나는 것을 볼 수 있다. 두 피크는 각각 약한 세기의 산점과 중간 세기의 산점에 해당한다[24]. 또한 암모니아 탈착 면적으로부터 계산한 산점의 양은 1.72 mmol/g 이었으며, 이는 SAPO 계열 촉매의 산점의 양과 유사한 값을 나타냈다[24]. 즉 본 연구에서 정수 슬러지를 이용하여 제조한 촉매의 산 특성이 SAPO 계열 촉매의 산 특성과 유사함을 알

수 있다.

촉매에 존재하는 산점의 종류를 확인하기 위해 피리딘 흡착 IR 실험을 수행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 100 °C 이하의 온도에서는 1595 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1542 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} 및 1445 cm^{-1} 위치에 5개의 피크가 나타났다. 탈착 온도를 증가시키면 1595 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} 및 1445 cm^{-1} 에서 나타난 피크의 크기가 1542 cm^{-1} 및 1490 cm^{-1} 에서 나타난 피크의 크기보다 큰 폭으로 감소한다. 200 °C 이상의 온도에서는 1457 cm^{-1} 에서 나타난 피크가 뚜렷해지기 시작한다. 300 °C 이상의 탈착 온도에서는 1542 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} 및 1457 cm^{-1} 에서의 3개의 피크가 잔존한다. 1542 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} 및 1457 cm^{-1} 에서의 3개의 피크는 1595 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} 및 1445 cm^{-1} 의 피크에 비해서 강한 세기를 가진 산점을 의미한다. 이 경향은 문헌에서 보고된 제올라이트 촉매들의 피리딘 흡착 IR 결과와 잘 일치한다[25-27]. 1542 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} 및 1457 cm^{-1} 에서 나타난 피크들은 각각 Brönsted 산점(B 산점), Brönsted/Lewis 산점 및 Lewis 산점(L 산점)에 해당한다[25-27]. 1595 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} 및 1445 cm^{-1} 의 피크들은 Lewis 산점이나 Brönsted 산점에 비해서 매우 약한 산점이기 때문에 온도를 증가시키면 쉽게 사라지는 산점이며, silanol 그룹(Si-OH)에 수소 결합되어 있는 약한 결합(H 산점)에 기인한다. 결과적으로, 정수슬러지로부터 제조한 촉매는 Brönsted 산점, Lewis 산점 및 H 산점을 모두 가지고 있다. Fig. 6에 정수슬러지로부터 제조한 촉매와 SAPO-11의 피리딘 흡착 IR 실험 결과를 비교하였는데, 두 촉매의 피리딘 흡착 IR 피크가 큰 차이를 보이지 않는다. 이 결과는 NH_3 -TPD 실험 결과에서 확인한 바와 같이 본 연구에서 제조한 촉매의 산 특성이 SAPO 계열 촉매의 산 특성과 유사하다는 것을 뒷받침한다.

3-2. 2-Butanol dehydration

Fig. 7은 정수 슬러지를 이용하여 제조한 촉매를 사용하여 2-부탄

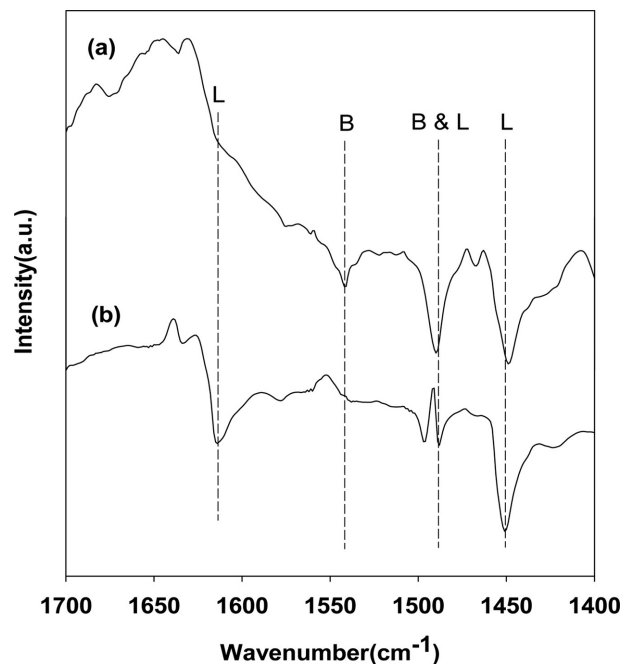


Fig. 6. FTIR spectra of adsorbed-pyridine over (a) the catalyst prepared from water treatment sludge, (b) SAPO-11 (The samples were desorbed under 10^{-3} torr at 150 °C).

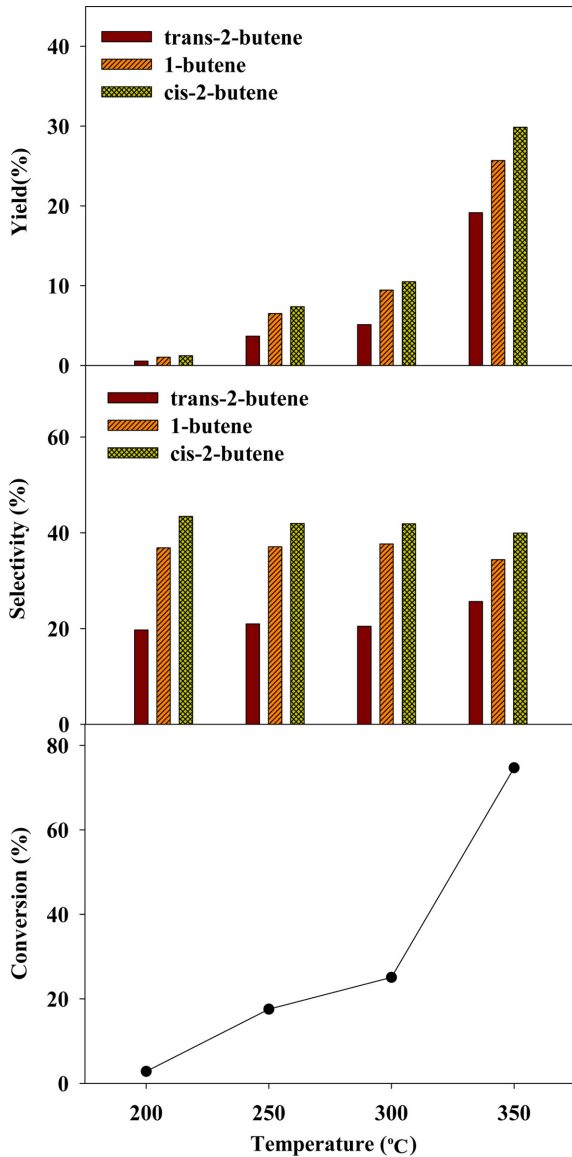


Fig. 7. Effect of temperature on conversion, selectivity and yield in 2-butanol dehydration over the catalyst prepared from water treatment sludge (Reaction pressure: 1 atm, T-O-S: 2 h, WHSV : 80.8 h⁻¹).

을 탈수 반응 실험을 수행한 결과이다. 반응 온도를 200 °C부터 300 °C까지 증가시키면 2-부탄올 전환율이 조금씩 증가하다가 350 °C에서 급격하게 증가하여 74.7%의 전환율을 얻을 수 있었다. 2-부탄올의 탈수 반응에 의해 생성되는 부텐 유분의 선택도는 cis-2-butene, 1-butene 및 trans-2-butene의 순으로 나타났으며 각각의 유분에 대한 선택도는 반응 온도를 증가시켜도 크게 변화하지 않았다. 결과적으로 반응 온도가 증가하면 부텐 유분의 수율은 증가하며, 반응 온도 350 °C에서 cis-2-butene, 1-butene 및 trans-2-butene의 수율은 각각 29.9%, 25.6% 및 19.2%로 나타났다. C₄ 유분 중에서 iso-butene 또는 butadiene은 거의 검출되지 않았다. 본 연구에서 수행한 반응 실험 조건에서 촉매가 존재하지 않으면 2-부탄올 탈수 반응은 거의 진행되지 않는다. 정수 슬러지를 재활용하여 제조한 촉매의 butanol 탈수 반응용 촉매로서의 활용 가능성이 충분하다고 판단된다.

4. 결 론

정수슬러지를 재활용하여 제조한 촉매는 알루미늄, 실리카 및 인이 각각 32.0, 36.0 및 14.4 wt%씩 함유되어 있으며, BET 표면적과 기공의 부피는 각각 157 m²/g 및 0.17 cm³/g 이다. 암모니아-TPD 실험을 통하여 약한 산점과 중간세기 산점을 보유하고 있으며, Brønsted 산점, Lewis 산점 및 H 산점으로 구성되었다. 본 연구에서 정수 슬러지를 이용하여 제조한 촉매의 산 특성이 SAPO 계열 촉매의 산 특성과 유사하였다. 2-Butanol 탈수 반응 실험을 수행한 결과, 반응 온도를 증가시키면 2-부탄올 전환율이 증가하지만, 생성되는 부텐 유분의 선택도는 반응 온도를 증가시켜도 크게 변화하지 않았다. 결과적으로 반응 온도가 증가하면 C₄ 유분의 수율은 증가하며, 반응 온도 350 °C에서 cis-2-butene, 1-butene 및 trans-2-butene의 수율은 각각 29.9%, 25.6% 및 19.2%로 나타났다.

Acknowledgments

This research was supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education, Science and Technology (grant number 2010-0023600).

References

- Lee, J. K., Beak, S. G., Kim, Z. C., Lee, J. I. and Pyo, B. S., "A Study on Producing Inorganic Fertilizer from the Sludge of Water Supply Plant," *J. KOWREC*, **8**(1), 103-108(2000).
- Koo, J. K., Lim, J. S., Moon, Y. T. and Lee, I. B., "A Study on the Artificial Culture Soil Using Alum Sludge," *J. KOWREC*, **7**, 1-12(1999).
- Kim, J. M., Kim, M. K., Lee, J. M., Lee, C. H., Lee, S. W., Choi, D. J. and La, J. M., "Method of Manufacturing a Building Material Composition Eco-friendly," Korea Patent No. 10-1041094(2011).
- Kang, K. C., Kim, Y. H., Kim, J. M., Lee, C. H. and Rhee, S. W., "Synthesis of AlPO₄-type Mesoporous Materials using Alum Sludge," *Appl. Chem. Eng.*, **22**(2), 173-177(2011).
- Hwang, H. U., Kim, J. H. and Kim, Y. J., "Recycling of Waterworks Sludge in Red Clay Bricks Manufacturing," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **31**(3), 217-222(2009).
- Seredych, M., Strydom, C. and Bandosz, T. J., "Effect of Fly Ash Addition on the Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas and Air on Sewage Sludge-based Composite Adsorbents," *Waste Manage.*, **28**, 1983-1992(2008).
- Yuan, W. and Bandosz, T. J., "Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas on Sludge-derived Adsorbents," *Fuel*, **86**, 2736-2746(2007).
- Hwang, H. U., Kim, J. H. and Kim, Y. J., "Recycling of Waterworks Sludge in Red Clay Bricks Manufacturing," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **3**, 217-222(2009).
- Jeong, S., Kim, H., Bae, J., Kim, D. H., Peden, C. H. F., Park, Y. K. and Jeon, J. K., "Synthesis of Betenes Through 2-butanol Dehydration over Mesoporous Materials Produced from Ferrierite," *Catal. Today*, **185**(1), 191-197(2012).
- Ko, M. S., Jeon, J. K., Cho, J., Lee, S. J. and Lee, J. H., "Process of the Selectivity Production of 1-Butene through Positional Isomerization from 2-Butenes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(4), 692-

- 696(2008).
11. Macht, J., Baertsch, C. D., May-Lozano, M., Soled, S. L., Wang, Y. and Iglesia, E., "Support Effect on Brønsted Acid Site Densities and Alcohol Dehydration Turnover Rates on Tungsten Oxide Domains," *J. Catal.*, **227**, 479-491(2004).
 12. Herrera, J. E., Kwak, J. H., Hu, J. Z., Wang, Y., Peden, C. H. F., Macht, J. and Iglesia, E., "Synthesis, Characterization and Catalytic Function of Novel Highly Dispersed Tungsten Oxide Catalysts on Mesoporous Silica," *J. Catal.*, **239**, 200-211(2006).
 13. Herrera, J. E., Kwak, J. H., Hu, J. Z., Wang, Y. and Peden, C. H. F., "Effect of Novel Supports on the Physical and Catalytic Properties of Tungstophosphoric Acid for Alcohol Dehydration Reactions," *Top. Catal.*, **49**, 259-267(2008).
 14. West, R. M., Braden, D. J. and Dumesic, J. A., "Dehydration of Butanol to Butene over Solid Acid Catalysts in High Water Environments," *J. Catal.*, **262**, 134-143(2009).
 15. Macht, J., Carr, R. T. and Iglesia, E., "Functional Assessment of the Strength of Solid Acid Catalysts," *J. Catal.*, **264**, 54-66(2009).
 16. Bedia, J., Ruiz-Rosas, R., Rodríguez-Mirasol, J. and Cordero, T., "Kinetic Study of the Decomposition of 2-Butanol on Carbon-Based Acid Catalyst," *AIChE J.*, **56**(6), 1557-1568(2010).
 17. Zhang, D., Al-Hajri, R., Barri, S. A. and Chadwick, D., "One-step Dehydration and Isomerisation of n-Butanol to iso-Butene over Zeolite Catalysts," *Chem. Commun.*, **46**, 4088-4090(2010).
 18. Bae, J., Park, N., Lee, C. H., Park, Y. K. and Jeon, J. K., "Adsorption Performance of Basic Gas over Pellet-type Adsorbents Prepared from Water Treatment Sludge," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 352-357(2013).
 19. Park, N., Bae, J., Lee, C. H. and Jeon, J. K., "Extrusion of Pellet-type Adsorbents Employed with Alum Sludge and H₂S Removal Performance," *Clean Technol.*, **19**(2), 121-127(2013).
 20. Choi, H. H., Bae, J. H., Kim, D. H., Park, Y. K. and Jeon, J. K., "Butanol Dehydration over V₂O₅-TiO₂/MCM-41 Catalysts Prepared via Liquid Phase Atomic Layer Deposition," *Materials*, **6**, 1718-1729(2013).
 21. Choi, H. H., Lee, E. O., Jin, M. S., Park, Y. K., Kim, J. M. and Jeon, J. K., "Catalytic Properties of Highly Ordered Crystalline Nanoporous Tungsten Oxide in Butanol Dehydration," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**, 8828-8833(2014).
 22. Kim, H. J., Jeong, S. Y., Kim, D. H., Park, Y. K. and Jeon, J. K., "Preparation of Highly Dispersed Tungsten Oxide on MCM-41 by Atomic Layer Deposition and Its Application to Butanol Dehydration," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 6074-6079(2012).
 23. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everet, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J., Sing, K. S. and Unger, K. K., "Recommendations for the Characterization of Porous Solids," *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1739-1758(1994).
 24. Yun, S. Y., Lee, E. O., Park, Y. K., Jeong, S. Y., Han, J. S., Jeong, B. H. and Jeon, J. K., "Selective Hydroisomerization of n-Dodecane over Platinum supported on Zeolites," *Res. Chem. Intermed.*, **37**, 1215-1223(2011).
 25. Yurdakoc, M., Akcay, M., Tonbul, Y. and Yurdakoc, K., "Acidity of Silica-Alumina Catalysts by Amine Titration using Hammett Indicators and FT-IR Study of Pyridine Adsorption," *Turk. J. Chem.*, **23**, 319-328(1999).
 26. Palomino, G. T., Pascual, J. J. C., Delgado, M. R., Parra, J. B. and Arean, C. O., "FT-IR Studies on the Acidity of Gallium-Substituted Mesoporous MCM-41 Silica," *Mater. Chem. Phys.*, **85**, 145-150(2004).
 27. Zaki, M. I., Hasan, M. A., Al-Sagheer, F. A. and Pasupulety, L., "In situ FTIR Spectra of Pyridine Adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: General Considerations for the Identification of Acid Sites on Surfaces of Finely Divided Metal Oxides," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **190**, 261-274(2001).