

제올라이트 담체상의 산화구리에 의한 황산화물과 질소산화물의 제거

신창섭* · 이태희

연세대학교 화학공학과

*충북대학교 산업안전공학과

(1989년 5월 31일 접수, 1989년 7월 13일 채택)

Removal of SO_x and NO_x by Cupric Oxide Supported on Zeolite

Chang-Sub Shin* and Tae-Hee Lee

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Dept. of Ind. Safety Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

(Received 31 May 1989; accepted 13 July 1989)

요 약

고정발생원으로부터 나오는 황산화물과 질소산화물을 제올라이트 담체상의 산화구리를 이용하여 제거하는 실험을 하였다. 실험결과 CuO/Zeolite는 배기 중 SO_x 및 NO_x의 제거에 적합한 반응물이며 반복재생 후에도 효율이 떨어지지 않는 것을 알 수 있었고 최적 반응온도는 400-450°C이었다. SO₂제거효율은 온도가 높을수록 증가하였으나 550°C 이상에서는 생성된 CuSO₄의 열분해로 인하여 감소하였고, SO₂와 함께 NO를 제거시킬 경우에도 SO₂의 반응 및 재생에는 영향이 없었으며, NO의 제거율은 거의 100%이었다. CuO/Zeolite와 SO₂의 반응은 grain model을 사용하여 SO₂농도에 대하여 1차인 화학반응속으로 설명할 수 있었으며 반응속도상수는 다음과 같다.

$$k(\text{cm/s}) = 7.92 \exp[-12,540(\text{cal/mol})/RT]$$

Abstract—Removal of SO_x and NO_x from flue gas was experimented by using cupric oxide supported on zeolite. Experimental results showed that CuO/Zeolite is a good reactant for the removal of SO₂ and NO from flue gas and the optimum reaction temperature is 400°C to 450°C. Removal efficiency of SO₂ was not decreased even after repeated cycles of removal and regeneration and it was increased with temperature but decreased at above 550°C because of the thermal decomposition of CuSO₄. In case of simultaneous removal of SO₂ and NO, the efficiency of the removal and the regeneration of SO₂ was not changed by the NO reaction and in particular the removal efficiency of NO was approximately 100 percent. The reaction of CuO/Zeolite with SO₂ could be well explained by the grain model using 1st order chemical reaction control and the reaction rate constant was obtained as

$$k(\text{cm/s}) = 7.92 \exp[-12,540(\text{cal/mol})/RT].$$

1. 서 론

대기오염의 주 원인물질로서 황산화물과 질소산화물을 들 수 있으며 연소배기 중의 황산화물의 제거방법은

현재 석회석을 이용한 습식반응 흡수탈황법이 실용화되어 있고, 질소산화물의 제거는 암모니아를 환원제로한 건식촉매 환원법이 효율적인 것으로 알려져 있다[1-3]. 그런데 황산화물과 질소산화물은 일반적으로 동시에 발

생되고 있으며 이들을 동시에 제거하는 경우 공정을 간략화하고 에너지를 절약할 수 있으며, 건식촉매 환원법에 의한 질소산화물 제거반응에서의 황산화물에 의한 촉매피독문제를 해결할 수 있을 것이다.

황산화물 제거방법 중 건식법의 일종인 금속산화물법은 배기의 재가열이 필요없고 슬러지의 폐기문제가 없으며 배기와 같은 온도범위에서 재생을 할 수 있는 장점이 있다[4]. 금속산화물법에 사용할 수 있는 금속은 철, 망간, 아연, 구리 등이며 이 중 구리가 SO_2 와의 반응성이 가장 높은 것으로 알려져 있으며[5] Yates와 Best[6], Dautzenberg와 Nader[7], MaCrea 등[8]은 알루미늄 담체상의 산화구리와 이산화황의 반응에 대하여 연구하였다.

질소산화물의 조절방법 중 암모니아와의 반응에 의한 탈질방법에 대하여 Kasaoga 등[9]과 Arakawa 등[10]은 제올라이트 담체상의 구리에 대한 암모니아의 흡착점과 이를 이용한 NO와 암모니아의 반응에 대하여 발표하였으며 Nishijima 등[11]은 금속촉매의 NO 및 암모니아 흡착량에 대하여 연구하였고, Niiyama 등[12]은 CuSO_4 등을 촉매로 사용하여 표면산소의 역할에 대하여 규명하였다.

단일공정에서 황산화물과 질소산화물을 함께 제거하는 방법으로는 금속산화물을 이용한 탈황법과 촉매환원 탈질법의 병용, 탈질촉매 활성을 가지고 있는 활성탄상에서 암모니아를 이용한 탈황, 그리고 일산화탄소에 의한 촉매환원 탈황탈질 등이 있다[3, 13]. Kasaoga[14]는 $\text{CuO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 를 촉매로 사용하여 금속산화물법과 촉매환원 탈질법의 병용에 대하여 연구를 한 바 있으며 구리와 담체간의 높은 친화력으로 인하여 재생반응시 재생가스로 암모니아를 사용하여야 하였다.

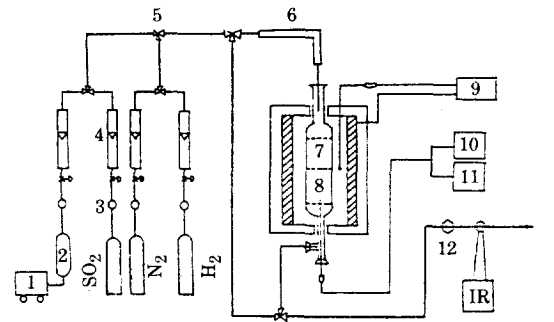
본 연구에서는 금속산화물법과 촉매환원 탈질법의 병용수단으로 제올라이트 담체상의 산화구리를 이용하여 황산화물과 질소산화물의 동시제거를 시도하였다.

즉, SO_2 제거반응의 생성물인 황산구리가 NO 제거반응의 촉매로 작용하도록 하였으며 여기서 생성된 황산구리는 제거반응과 같은 온도에서 수소로 재생되었다.

실험은 회분반응기와 연속반응기에서 각각 수행하였으며 반응온도는 $300\text{-}550^\circ\text{C}$ 이었고 반응온도 및 SO_2 농도가 반응속도에 미치는 영향 및 수소에 의한 재생반응, 그리고 동시 제거반응에서의 NO의 영향 등을 분석하였다.

2. 실험

실험장치는 회분식과 연속식을 각각 사용하였다. 회



1. Air compressor 2. Silica gel 3. Regulator 4. Flow meter 5. Three-way valve 6. Pre-heater 7. Raschig ring 8. Reactant 9. Temperature controller 10. Digital thermometer 11. Recorder 12. GC sampling point

Fig. 1. Schematic diagram of flow system.

분식 실험장치는 폐쇄순환식으로 초자기구로 제작하였으며 진공펌프와 액체질스트랩을 이용하였고 U자형 반응기에 시료를 약 0.1g 충전하였다.

연속식 실험장치는 Fig.1과 같이 저장탱크로부터 압력계와 유량조절계를 거쳐 반응가스를 공급하였으며, 석영관에 시료를 0.5g 충전한 반응기와 파이프스관에 약 30g 충전한 반응기를 각각 사용하였다.

SO_2 , NO, NO_2 및 NH_3 의 농도는 적외선분광분석기를 사용하여 연속적으로 측정하였으며 N_2 및 N_2O 는 TCD형 가스크로마토그래피에 Porapak-Q를 충전하여 분석하였다. 그리고 시료의 열분해온도 및 수분함량을 측정하기 위하여 DTA-TG를 사용하였다.

시료는 비교적 공경이 큰 제올라이트 HY-5.6과 펠렛형태의 제올라이트 NaX를 각각 담체로하여 함침법으로 제조하였으며 시료제조 후 구리담지량은 원자흡수분광분석기를 사용하여 측정하였다. 시료제조방법은 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액을 기공부피와 같은 양으로 만들어 함침시킨 다음 110°C 에서 25시간 건조시키고 500°C 에서 5시간 동안 소성시켰으며 이때 구리함량은 제올라이트 HY-5.6 담체의 경우 11 wt% (Sample A), 33 wt% (Sample B)이었고 펠렛형태의 제올라이트 NaX의 경우 10.8 wt% (Sample C)이었다.

함침법으로 제조된 Cu/Zelite의 표면적을 BET법을 이용하여 측정하였으며 구리담지율이 증가할수록 표면적은 줄어들었으나 구리함량이 33 wt%인 Sample B의 경우도 원래 담체표면적의 64%를 유지하고 있어 함침에 의한 기공의 막힘현상이 심하지 않음을 알 수 있었다. 그리고 전자현미경을 사용하여 함침이 고르게 된

것을 확인할 수 있었다.

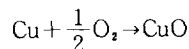
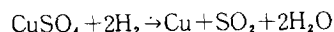
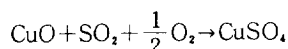
회분식 실험장치의 경우 SO_2 는 14-18 torr 를 주입하였고 반응온도는 300-550°C이었으며 NO 와 NH_3 의 반응은 $\text{CuSO}_4/\text{Zeolite HY}$ 및 $\text{CuO}/\text{Zeolite HY}$ 를 각각 촉매로 사용하여 실험하였다. 재생시는 수소를 50-100 torr 주입하였고 재생된 SO_2 는 적외선분광분석기를 통과시킨 후 액체질소트랩에 모두 응축시켜 재생된 SO_2 가 다시 반응기로 들어가는 것을 방지하였다.

연속식실험장치의 경우 SO_2 는 2,760-10,650 ppm 이었고 동시 제거반응에서 NO 는 2,120 ppm 그리고 NH_3 는 2,740-3,160 ppm, 반응온도는 300-500°C이었으며 재생반응에서 4.8-41.0%의 수소를 주입하였다.

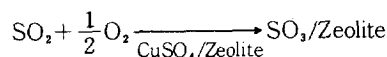
3. 실험결과 및 고찰

3-1. SO_2 제거반응

CuO 와 SO_2 의 반응 및 수소에 의한 재생반응기구는 다음과 같이 알려져 있다[1, 6, 8].



연속반응기에서 SO_2 의 제거현상은 Fig. 2와 같으며 여기서 시행(run)수는 SO_2 의 제거 및 재생반응의 반복 횟수이다. 그림에서 첫번째 반응에 의한 SO_2 제거량은 후속 반응에 비하여 훨씬 크며 두번째 반응부터는 거의 일정한 SO_2 가 제거되는 것을 볼 수 있다. 연속반응기에 시료를 충전한 후 최초반응에서 많은 양의 SO_2 가 제거되는 원인을 규명하기 위하여 순수 제올라이트와 SO_2 를 반응시켜 그 제거량을 구리담지율을 기준으로한 SO_2 의 이론적 제거량과 Table 1에 비교하였다. 여기서 순수 제올라이트에 의한 제거량은 첫번째 반응에 의한 제거량의 약 10% 정도에 그쳤고, 시료의 구리담지율을 기준으로한 화학 양론적 양 및 순수 제올라이트의 흡착량을 합한 양보다도 실제 제거량은 두배 이상 많은 것을 알 수 있어 이 결과로부터 $\text{Cu}/\text{Zeolite}$ 와 SO_2 의 반응에 다음과 같은 반응경로가 존재한다고 볼 수 있다.



즉, 순수 제올라이트의 경우 SO_2 흡착량은 아주 작으나 $\text{CuO}/\text{Zeolite}$ 와 SO_2 를 반응시키는 경우는 생성된

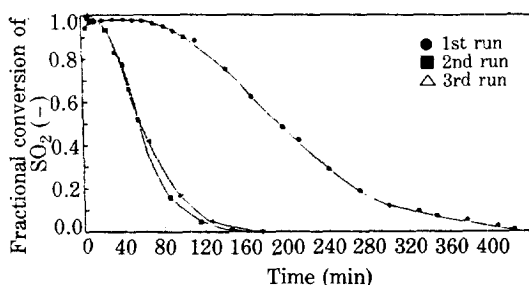


Fig. 2. SO_2 sorption behavior in flow system (Sample C, 450°C).

Table 1. Amount of SO_2 sorbed at the 1st run (Flow system)

Unit: $10^{-1} \text{mol}/37.8 \text{g}$ sorbent

Sorbent	Amount of SO_2 sorbed
Sample C (1st run)	1,656.8
Pure Zeolite	177.7
Calculated SO_2 sorption capacity based on Cu loading value	644.6

CuSO_4 를 촉매로 하여 SO_2 의 산화반응이 윗식과 같이 일어나고 이어서 산화된 SO_3 의 제올라이트 표면에서의 흡착이 일어난다고 볼 수 있다. 그러나 한번 흡착된 SO_3 는 수소에 의한 재생에도 잘 분리되지 않기 때문에 두번째 반응부터는 이러한 현상이 일어나지 않는 것으로 볼 수 있다. 그리고 SO_2 제거 및 재생반응을 반복한 결과 반응시작 후 3번째부터는 제거량 및 재생량이 정상상태에 도달하였고 반응을 30회 반복한 후에도 SO_2 제거량은 줄어들지 않았다.

3-2. 온도의 영향

SO_2 제거반응에 대한 온도의 영향을 측정하기 위하여 회분식반응기에서 300°C부터 550°C까지 반응온도를 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 SO_2 의 제거량은 500°C까지는 온도가 높아짐에 따라 증가하였으나 550°C에서는 감소하였다. 이것은 고온에서의 CuSO_4 의 열분해반응이 원인으로 생각되며 이를 조사하기 위하여 DTA-TG 분석을 하였다. 이 결과 $\text{CuSO}_4/\text{Zeolite}$ 는 500°C 이상에서 온도증가와 함께 점진적으로 흡열현상이 나타나고 700°C부근에서 시료 중량의 급격한 감소와 함께 흡열현상이 강하게 나타나, 550°C에서의 SO_2 제거량 감소는 CuSO_4 의 열분해 현상에 기인하는 것을 알 수 있다.

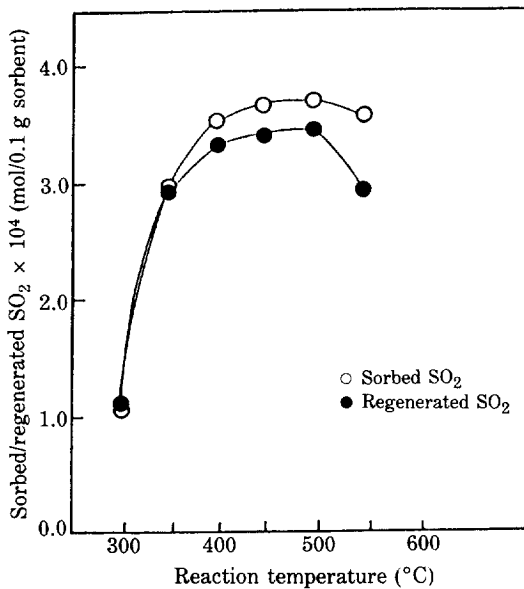


Fig. 3. Effect of temperature on sorbed/regenerated amount of SO₂ (Sample B).

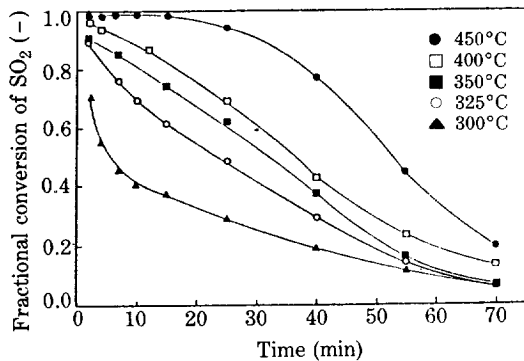


Fig. 4. Fractional conversion of SO₂ in flow system at various temperatures (Sample C).

연속반응기에서 반응온도의 영향을 Fig. 4에 나타내었으며 450°C까지는 온도가 증가할수록 제거량이 많아지는 것을 알 수 있고 높은 온도에서 파과곡선의 특성이 뚜렷하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 그리고 SO₂ 농도를 4,500 ppm에서 10,000 ppm까지 변화시키며 SO₂ 제거량을 측정 한 결과 주입 SO₂의 농도가 낮을수록 제거율이 높게 나타났다.

3-3. 반응속도

다음과 같은 일반적인 비축매 기고반응의 반응속도는

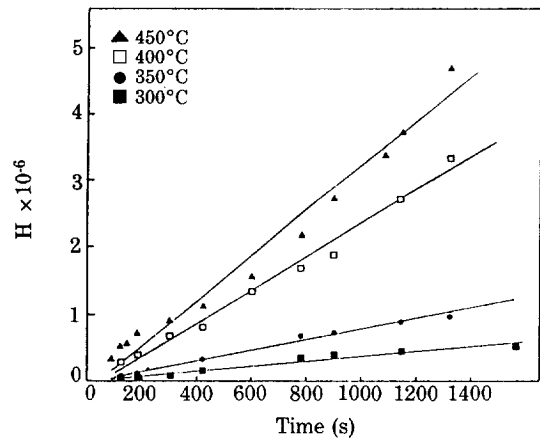
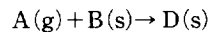


Fig. 5. Plot of H vs. time at various temperatures.

반응에 따른 고체입자 크기의 변화가 없고 고체반응물에 대하여 1차 반응인 등온반응의 가정하에 화학반응물 속인 경우 grain model을 적용할 수 있다[15].



고체반응물이 구형인 경우 고체반응물 B의 전화율 X와 시간 t와의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$t = \frac{C_B r_g [1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}]}{k C_{A0}} \quad (1)$$

여기서 k는 반응속도상수, C_{A0}는 A의 최초농도, r_g는 고체입자의 최초반지름, C_B는 B의 농도로 다음과 같다.

$$C_B = \frac{S_0 (1 - \epsilon)}{M_B [S_0 / \rho_B + (1 - S_0) / \rho_N]}$$

S₀는 고체입자 중 반응물 B의 최초 질량분율, ε는 고체입자의 공극율, M_B는 B의 분자량, ρ_B와 ρ_N은 각각 B와 담체의 밀도이다.

회분반응기에서의 SO₂ 제거반응 결과를 분석하기 위하여 C_{A0} 대신 [C_{Ai} - (C_{Ai} - C_{Af})X]를 대입하면 식 (1)은 다음과 같이 된다.

$$t = t^* H \quad (2)$$

여기서 $H = \frac{1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}}{C_{Ai} - (C_{Ai} - C_{Af})X}$, $t^* = \frac{C_B r_g}{k}$ 이다.

실험치로부터 구한 H 값을 시간에 대하여 표시한 것이 Fig. 5이며 직선의 기울기로부터 식 (2)에 의해 k 값을 구하여 Arrhenius plot을 하였다. 여기서 구한 활성화에너지가 12,540 cal/mol로서 반응속도상수는 다음과 같다.

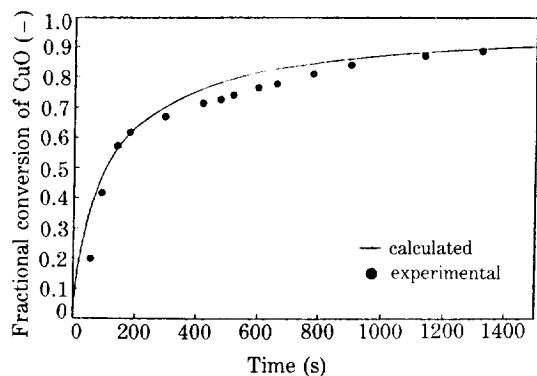


Fig. 6. Comparison of calculated data with experimental data at 450°C.

$$k \text{ (cm/s)} = 7.92 \exp[-12,540 \text{ (cal/mol)}/RT]$$

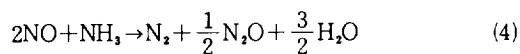
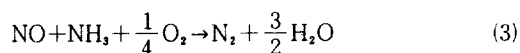
Fig. 6은 윗식에서 구한 k 값을 식 (1)에 대입하여 얻은 계산치와 실험치를 비교한 것으로 비교적 잘 일치하는 것을 확인할 수 있으며 다른 온도에서도 잘 일치하였다. 따라서 본 반응은 SO_2 에 대하여 1차 반응이고 화학반응물속을 가정한 모델식으로 잘 설명됨을 알 수 있다.

3-4. SO_2 재생반응

Fig. 7은 회분반응기에서 수소에 의한 SO_2 의 재생속도이다. 낮은 온도에서 SO_2 의 재생속도가 느리다가 얼마간의 시간경과 후 피크를 만드는 현상을 볼 수 있으며 이것은 유도가 존재하는 것으로 환원탈착반응에서 구조결합이 중요한 역할을 하는 것으로 볼 수 있다. 연속반응기에서의 SO_2 재생현상도 Fig. 8과 같이 반응 초기에 급격한 재생반응이 일어나며, 재생반응 온도 300-450°C 사이에서 40분씩 재생한 경우 온도의 증가에 따라 총 재생량은 선형적으로 증가하였다. 그리고 SO_2 제거량에 대한 재생량의 비율은 첫번째 반응의 재생량은 45% 정도이었으나 반응이 반복될수록 100%를 중심으로 움직이고 있어 시행 반복에 따라 제거량 전량이 재생되는 것으로 나타났다.

3-5. NO 제거반응

NO와 NH_3 의 촉매반응은 다음과 같이 알려져 있다 [16, 17].



여기서 산소가 있는 경우의 반응 (3)은 촉매표면에 흡착

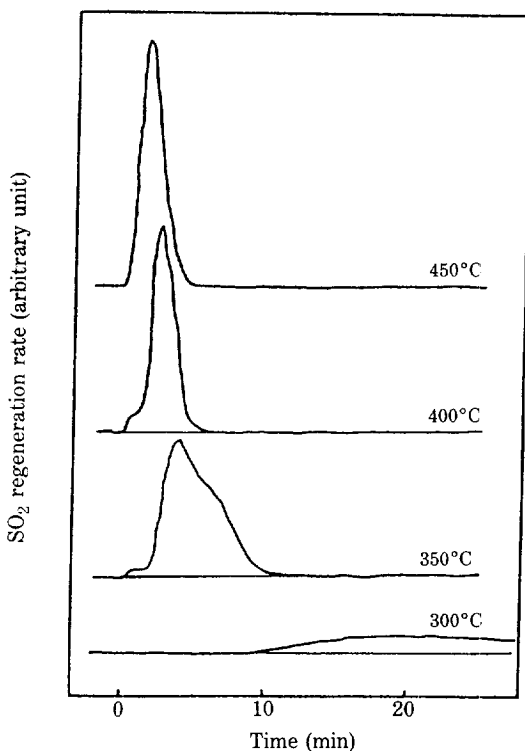


Fig. 7. Effect of temperature on SO_2 regeneration rate (Sample C).

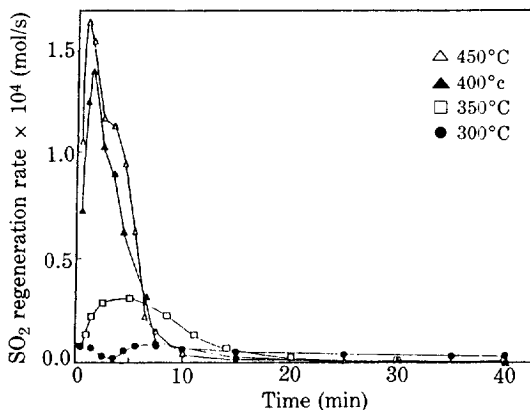


Fig. 8. SO_2 regeneration rate in flow system at various temperatures (Sample C).

된 표면산소에 대하여 1차 반응이며, 촉매표면에 흡착된 산소만이 반응에 참가하는 것으로 알려져 있다. Niiyama[16]는 제올라이트 담체상의 CuSO_4 를 촉매로 사용하였을 때 표면산소의 반응참가에 의하여 NO 전화율이 약 10배 증가하는 것으로 보고하였다. 본 실험에서는 반응가스 중에는 산소가 없고 표면산소만이

Table 2. Change of reactant/product in the reaction between NO and NH₃ (Sample B, 300°C)

Unit: torr				
Catalyst	Reactant /Product	1st run	2nd run	3rd run
CuSO ₄	NO	9.2	7.2	2.5
	NH ₃	19.5	14.1	5.0
	N ₂ O	0.7	0.5	0.5
	N ₂	10.0	7.7	2.1
CuO	NO	26.0	8.4	3.2
	NH ₃	17.5	6.0	3.8
	N ₂ O	10.6	3.3	1.7
	N ₂	9.1	3.7	1.8

존재하는 상태에서 NO 반응에 대한 CuSO₄의 촉매 활성을 측정하였다.

Table 2는 300°C에서 반응시킨 결과로 여기서 제거된 NO의 양이 발생된 N₂의 양과 거의 같은 것으로 보아 반응(3)이 주로 일어난 것을 알 수 있다. 그리고 이 반응에서의 산소는 전처리과정에서 제올라이트 표면에 흡착된 것이며 2번째와 3번째 시행에서는 표면에 흡착된 산소가 소모되어 감소로서 전화율이 급격히 떨어지는 것을 볼 수 있다. 그리고 시간에 따른 반응물 및 생성물의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 한편 NH₃의 소모량은 반응식 (3), (4)에서 예측한 것보다 훨씬 많았으며 이의 한 원인으로 NH₃의 제올라이트와 CuSO₄에의 강한 흡착을 들 수 있다. 이들은 비교적 강한 산성 물질로서 여기에 NH₃가 흡착하는 것으로 생각할 수 있으며, 이것을 확인하기 위하여 NO가 없는 상태에서 NH₃를 CuSO₄/Zeolite HY와 반응시켰다. 그 결과 소모된 NH₃의 양은 NO 제거반응에서 소모된 양의 약 1/3로서 많은 양의 NH₃가 제올라이트 표면 혹은 CuSO₄에 흡착되는 것을 알 수 있다. 그리고 NH₃에 의한 CuSO₄의 환원반응도 일어날 가능성이 있으나 측정결과 SO₂발생은 없었다. 반응온도 450°C인 경우는 NH₃의 소모량이 매우 많았는데 이의 원인은 NH₃의 산화반응이 고온에서 활발해지기 때문으로 생각된다. 촉매로 CuO/Zeolite HY를 사용한 경우 N₂와 거의 같은 양의 N₂O가 발생하여 CuSO₄/Zeolite HY의 경우가 N₂의 선택도가 2배 이상 높은 것으로 나타났다. 따라서 낮은 온도에서 CuSO₄/Zeolite HY를 촉매로 하여 NO를 제거하는 것이 효율적인 것으로 생각된다.

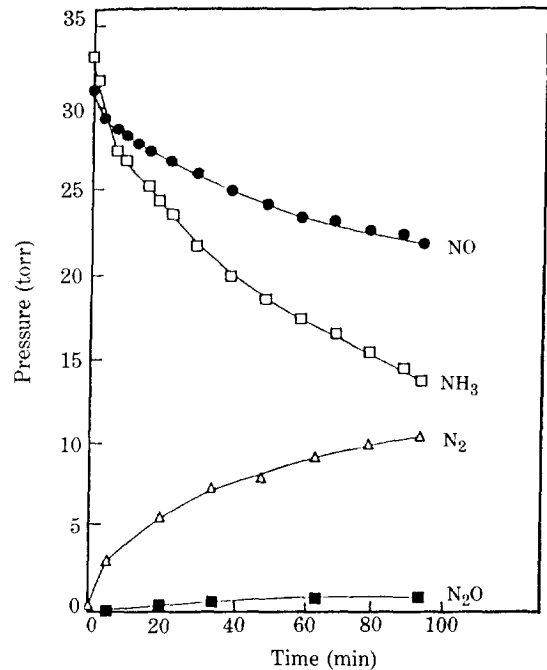


Fig. 9. NO reaction with NH₃ on CuSO₄ catalyst (Sample A, 300°C, 1st run).

연속반응기에서 SO₂와 NO를 동시 제거한 경우 SO₂의 제거 및 재생반응은 NH₃가 도입됨에도 불구하고 각 온도에서 SO₂만을 단독으로 제거한 경우와 다름 없이 진행되었으며 NO는 반응초기를 제외하고는 거의 100%의 전화율을 나타내었다. 그리고 이 반응에서 NH₃는 반응 후에는 전혀 측정되지 않았으며 이것은 NO와 반응하고 남은 여분의 NH₃가 모두 산화되기 때문으로 보인다.

Cu/Zeolite를 이용하여 SO₂를 제거하는 경우 500°C까지는 온도가 높을수록 많은 양이 제거되지만, NO를 제거하는 경우는 산화반응의 영향으로 인하여 NH₃의 소모가 크게 증가된다. 따라서 SO₂와 NO를 동시에 제거할 경우 최적 반응온도는 400-450°C이며 CuSO₄/Zeolite HY는 NO 제거반응에 높은 활성을 가지고 있고 제올라이트는 SO₂와 NO 제거반응의 좋은 담체인 것으로 알 수 있다.

4. 결 론

이상의 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CuO/Zeolite는 배기 중의 SO_x 및 NO_x의 제거에 적합하며, 최적 반응온도는 400-450°C로서 반복사

용 후에도 일정한 효율을 유지한다.

2. SO₂의 제거효율은 온도가 높을수록 증가하나 550°C 이상에서는 생성된 CuSO₄의 열분해 현상으로 감소한다.

3. CuO/Zelite와 SO₂의 반응은 grain model을 사용하여 SO₂농도에 대하여 1차인 화학반응속도로 설명할 수 있으며 회분반응기에서 구한 반응속도상수는 다음과 같다.

$$k(\text{cm/s}) = 7.92 \exp[-12,540(\text{cal/mol})/RT]$$

4. CuO/Zelite는 SO₂와 NO를 함께 반응시킬 경우에도 SO₂의 제거 및 재생에는 영향이 없으며 NO의 제거율은 거의 100%이다.

5. NO와 NH₃의 반응의 생성물에는 N₂ 및 N₂O가 존재하며 N₂의 선택도는 CuSO₄/Zelite가 CuO/Zelite에 비하여 2배 이상 높다.

NOMENCLATURE

- C : concentration, mol/cm³
 H : conversion function
 k : reaction rate constant, cm/s
 M : molecular weight, g/mol
 r_g : radius of grain, cm
 S : weight fraction of B
 t : time, s
 t* : time required for complete conversion with chemical reaction control
 X : fractional conversion of solid

Greek Letters

- ε : porosity of solid
 ρ : density, g/cm³

Subscripts

- A : reactant gas A

- B : reactant solid B
 f : final property
 i : initial time
 N : inert property
 o : initial property

REFERENCES

- Slack, A.V.: "Sulfur Dioxide Removal from Waste Gases", Noyes Data Corp., (1971).
- 笠岡成光, 笹岡英司, 船原 満, 中島 晋: 化學工學論文集, 8(4), 459(1982).
- 環境科學 Symposium 1984 講演報告集, 日本文部省(1984).
- Slack, A.V.: *CEP*, **72**, 94 (1976).
- 新山浩雄, 岩元正聰, 越後谷 悦郎: 日本化學會誌, **12**, 1947(1976).
- Yates, J.G. and Best, R.J.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**(2), 239 (1976).
- Dautzenberg, F.M. and Nader, J.E.: *Chem. Eng. Prog.*, **67**(8), 86 (1971).
- McCrea, D.H., Forney, A.J., and Myers, J.G.: *J. Air Pollution Control Associ.*, **20**(12), 819 (1970).
- 笠岡成光, 笹岡英司, 白神 隆, 小野泰貴: 日本化學會誌, **3**, 439(1978).
- Arakawa, T., et al.: *Bulletin Chem. Soc. Jap.*, **50**(6), 1431 (1977).
- Nishijima, A., Kiyozumi, Y., and Todo, N.: *Bulletin Chem. Soc. Jap.*, **52**(12), 3724 (1979).
- Niiyama, H., Murata, K., and Echigoya, E.: *J. Cat.*, **62**, 1 (1980).
- 藤堂尚之, 上野晃史: 觸媒, **20**(5), 333(1978).
- 笠岡成光, 笹岡英司, 中島 晋: 燃料協會誌, **63**(1), 54(1984).
- Szekely, J., Evans, J.W., and Sohn, H.Y.: "Gas-Solid Reactions", Academic Press, (1976).
- Niiyama, H., Murata, K., and Echigoya, E.: *J. Cat.*, **48**, 201 (1977).
- Echigoya, E.: *J. Jap. Petrol. Inst.*, **23**(4), 223 (1980).