

SO₂ 가스가 황화반응된 CuO/γ-Al₂O₃ 흡수제의 재생반응에 미치는 영향

정상문 · 유경선 · 김상돈[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1996년 6월 21일 접수, 1996년 8월 20일 채택)

Effect of SO₂ Gas on Regeneration of Sulfated CuO/γ-Al₂O₃, Sorbent

Sang Mun Jeong, Kyung Seun Yoo and Sang Done Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701, Korea
(Received 21 June 1996; accepted 20 August 1996)

요 약

열중량 분석기를 이용하여 황화반응된 CuO/γ-Al₂O₃ 흡수제의 수소 재생반응에서 SO₂ 가스가 미치는 영향을 연구하였다. 황화반응된 CuO/γ-Al₂O₃ 흡수제의 재생반응 속도는 SO₂ 존재에 의하여 감소되었으며 pseudoequilibrium 상태의 평형 전환율이 나타났다. 평형전환율은 SO₂ 농도 15 vol%까지 농도 증가에 따라 감소하였으며 그 이상의 농도에서는 일정한 값을 유지하였다. SO₂ 가스의 주입을 중지하면 수소에 의한 재생반응이 다시 진행되었으며 SO₂의 농도와 재생반응 온도에 관계없이 일정한 0.9 μmol SO₂/m³의 탈착량을 보였다.

Abstract—The effect of SO₂ gas on regeneration of the sulfated CuO/γ-Al₂O₃ sorbent by hydrogen gas has been determined in a thermogravimetric analyzer(TGA). The presence of SO₂ gas reduces the regeneration rate of the sulfated CuO/γ-Al₂O₃ sorbent and regeneration conversion of pseudoequilibrium state is observed. Equilibrium conversion decreases with increasing SO₂ concentration up to 15 vol% and then remains constant. Without SO₂ gas injection, the regeneration reaction by hydrogen gas resumes and the amount of desorbed SO₂ exhibits a constant value of 0.9 μmol SO₂/m³ regardless of SO₂ concentration and regeneration temperature employed.

Key words: CuO/γ-Al₂O₃, Regeneration, Pseudoequilibrium, Inhibition Effect

1. 서 론

화석연료의 연소에 의하여 방출되는 SO₂와 NO에 의한 대기오염의 심각성은 이미 잘 알려져 있으나 그에 따른 배출규제 또한 강화되고 있다. SO₂의 제거를 위해서는 석회슬러리를 이용하는 습식탈황법이 상용화되어 있으며 NO의 제거를 위해서는 V₂O₅/TiO₂ 촉매를 이용한 선택적 촉매 환원법이 실용화되어 있다. 그러나 최근에는 탈황과 탈질을 동시에 처리하는 동시 탈황탈질 공정의 연구가 진행되고 있다[1, 2]. 동시제거 공정은 주로 흡수제/촉매를 토대로 개발되고 있으며 산화구리가 담지된 알루미나(CuO/γ-Al₂O₃) 흡수제/촉매는 SO₂, NO, 동시제거에 효과적인 물질로 알려져 있다. 담지된 CuO와 담체 Al₂O₃는 SO₂와 O₂ 존재 하에 반응하여 CuSO₄와 Al₂(SO₄)₃가 되며 CuSO₄와 미반응된 CuO는 NO 제거를 위한 촉매로서의 역할을 하게 된다[1]. SO₂ 제거능력이 종결된 흡수제는 수소와 메탄과 같은 환원성 가스를 이용하여 재생한 후 공정에서 재사용되고 환원반응에 의하여 생성된 고농도의 SO₂ 가스는 상품성이 있는 황산이나 원소 황으로 전환시켜 처리된다. 이러한 공정에서 황화반응된 흡수제의 재생반응은 공정의 경제성을 좌우하는 중요한 변수가 된다.

고온에서 CuSO₄는 환원가스의 존재없이 CuO와 SO₂로 열분해 된

다. 흡수제의 경우에도 열분해는 동일하게 일어나지만 열분해 속도가 느리고 담체의 열적 소결이 함께 일어나므로 흡수제의 비활성화를 촉진하는 것으로 알려져 있다[3]. 순수한 CuSO₄와 Al₂(SO₄)₃는 수소에 의하여 각각 300 °C와 600 °C 이상에서 환원반응이 진행되어 H₂O와 SO₂를 생성한다[4]. 황화반응된 흡수제에 포함되어 있는 sulfates[CuSO₄와 Al₂(SO₄)₃]는 수소에 의하여 450 °C 이상에서는 효과적으로 재생될 수 있다[4]. CuSO₄의 환원반응에 대해서 고온에서 Cu₂S 생성과 같은 부반응이 환원가스로써 수소를 사용한 경우에 발생하고 메탄의 경우 부반응은 일어나지 않는 것으로 보고되었다[3]. 그러나 메탄의 경우 반응속도가 수소를 이용하는 경우보다 매우 느리므로 일반적으로 수소가 고려되며, Shell사의 경우 deep bed 형태의 재생반응기를 약 400 °C에서 수소를 이용하여 황화반응된 흡수제를 재생하고 있다[6].

재생반응에 의하여 생성되는 SO₂ 가스는 반응기 출구에서 농도가 증가하고 재생된 흡수제 표면과의 재반응으로 재생반응 속도의 감소를 동반하게 된다. 이러한 SO₂ 방해효과는 흡수제의 탈황성능을 감소시키게 되므로 이에 대한 자세한 고찰이 요구된다. 본 연구에서는 SO₂ 농도와 반응온도의 변화가 황화반응된 흡수제의 수소재생반응에 미치는 영향을 열중량분석기(thermogravimetric analyzer)를 이

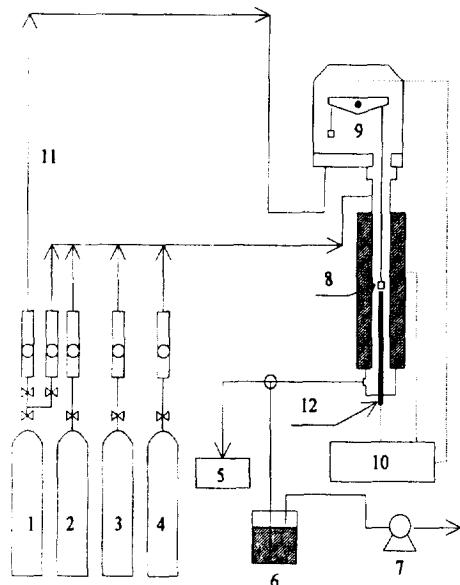


Fig. 1. The schematic diagram of thermogravimetric analyzer.

- | | |
|-------------------------|--------------------|
| 1. N ₂ | 7. Fan |
| 2. Air | 8. Basket |
| 3. SO ₂ | 9. Balance |
| 4. H ₂ | 10. Controller |
| 5. Gas analyzer | 11. Buffering line |
| 6. SO ₂ trap | 12. Thermocouple |

용하여 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 흡수제

본 연구에 사용되는 흡수제는 3 mm pellet 형태의 γ-alumina(Strem Chemical)를 이용하여 제조하였다. 먼저 Cu(NO₃)₂·3H₂O를 원하는 정도의 담지량이 되도록 계산하여 중류수에 녹인 후, 회전 진공 증발기내 플라스크에 γ-alumina와 함께 넣는다. 약 70 °C에서 플라스크 내의 수용액이 모두 증발되면 시료를 오븐에서 24시간 동안 건조한다. 건조된 흡수제를 600 °C, 공기 분위기에서 소성시키면 3 mm pellet 형태의 CuO/γ-alumina의 흡수제가 얻어진다. 이 흡수제를 ball mill로 분쇄한 후 sieving하여 1.141 mm를 취하였다. EDX를 이용하여 산화구리의 균일한 담지를 확인하였고 BET 방법을 이용하여 본 실험에 사용된 흡수제의 비표면적($184.7 \text{ m}^2/\text{g}$), 기공부피(0.39 cc/g) 및 평균 기공크기(84 \AA)를 측정하였다.

2-2. 실험장치(열중량분석기-TGA)

본 연구에 사용된 TGA(TGDTA92 Setaram, France)를 Fig. 1에 보였다. 10 "g의 정확성을 갖는 전자식 저울을 사용하며, 독성기체가 반응영역 외로 흘러 들어가는 것을 막기 위해 15 mm의 직경을 가진 quartz 관을 이용하였다. 반응기체는 quartz 관 상단으로 주입하여 하단으로 배출되며 반응기 내부에 매달린 백금 basket에 장착된 흡수제와 반응하게 된다. 열원은 외부가열 방식으로 원통형 graphite로 만들어진 가열요소가 furnace 중앙에 위치하여 온도를 PID 제어하며 순환되는 물에 의하여 냉각된다.

2-3. 실험방법

흡수제의 재생반응을 위하여 황화반응이 먼저 선행되어야 한다. TGA에서의 황화반응은 흡수제를 일정한 무게만큼 백금 basket에

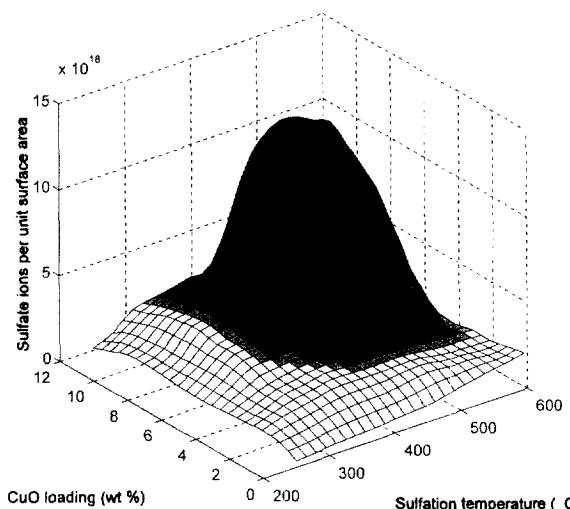


Fig. 2. Three-dimensional diagram for sulfation of alumina as a function of reaction temperature and CuO loading.

장착하고 900 ml/min의 공기유량에서 수행되어야 하는 황화반응 온도까지 온도를 증가시킨다. 원하는 조건에서 TGA가 정상상태에 도달하면 SO₂ 농도가 15,000 ppm이 되도록 SO₂를 주입하여 황화반응을 수행한다. 재생반응은 황화반응된 흡수제는 20 mg을 이용하여 수행되며 N₂ 분위기에서 원하는 반응온도가 되면 H₂ 가스를 주입하여 재생반응을 수행한다. 재생반응에 대한 SO₂ 가스의 영향을 고찰하기 위하여 120 ml/min의 5% H₂/N₂ 가스 분위기에서 SO₂의 농도 및 반응온도를 변화시켜 재생반응을 수행하였다. 반응 동안 열중량 분석기의 전자식 저울의 무게변화는 computer에 저장하여 계산을 수행하였다.

3. 결과 및 검토

3-1. 흡수제의 황화반응과 재생반응

Fig. 2는 CuO/γ-Al₂O₃ 흡수제에 대하여 산화구리 담지량과 황화반응 온도 변화에 따른 단위면적당 유황산화물 제거량을 3차원으로 보여준 결과이다. 단위면적당 제거된 유황산화물의 양은 Yoo 등[7]이 제시한 바와 같이 반응온도와 산화구리 담지량의 변화에 따라서 크게 세 가지 형태(surface, slightly deep, bulk sulfations)로 나뉜다. 흰색으로 표현된 부분은 surface sulfation으로 알루미나 담체에서의 유황산화물 제거량이 $2.0 \times 10^{18} \text{ ions/m}^2$ 이하이고 검정색 부분은 유황산화물 제거량이 $3.4 \times 10^{18} \text{ ions/m}^2$ 이상이며 중간 영역에서 slightly deep sulfation이 일어난다. Surface와 slightly deep sulfation의 경우는 유황산화물 제거량이 각각 $2.0 \times 10^{18} \text{ ions/m}^2$ 과 $3.4 \times 10^{18} \text{ ions/m}^2$ 에서 종결되며 bulk sulfation의 경우 지속적인 담체의 황화반응에 의하여 담체의 33%까지 황화반응에 참여한다. 이렇게 황화반응된 흡수제에 존재하는 sulfate들은 CuSO₄와 Al₂(SO₄)₃의 형태를 띠게 된다.

Fig. 3은 8 wt% CuO/γ-Al₂O₃ 흡수제를 300-500 °C에서 황화반응시킨 후 수소를 이용하여 반응온도 500 °C에서 재생반응을 수행한 결과를 반응시간에 따라서 도시한 결과이다. 그럼에서 볼 수 있듯이 재생반응 온도 500 °C에서는 2-3 μmol/m²의 residual sulfate 양을 세워한 산화구리와 알루미나 자리에서 형성된 모든 sulfate가 재생됨을 알 수 있다. 본 실험에 의하여 측정된 표면에 남아있는 residual sulfate 양은 Nam과 Gavalas[8]가 순수한 알루미나에 의하여 제거된 SO₂의 양($2.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$)과 거의 일치한다. Waqif 등[9]은 300 °C에서 황화반응된 흡수제의 수소 재생반응에서 유사한 결과($2.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$)를 얻었으며 IR 분석을 통하여 residual sulfate가 주로 알루미나 표

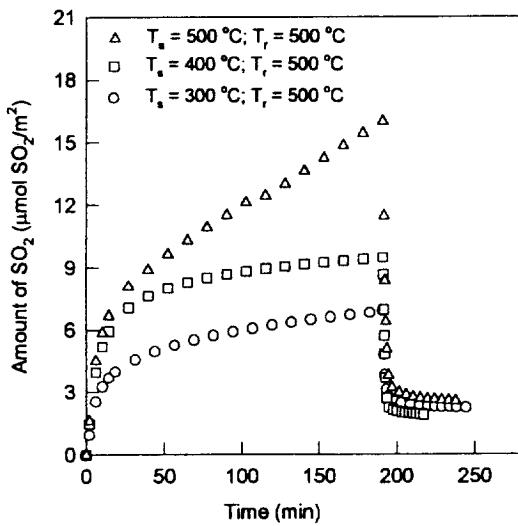


Fig. 3. The first cycle of sulfation and regeneration of CuO/γ-Al₂O₃ sorbent (sulfation temperature, 300-500 °C; regeneration temperature, 500 °C).

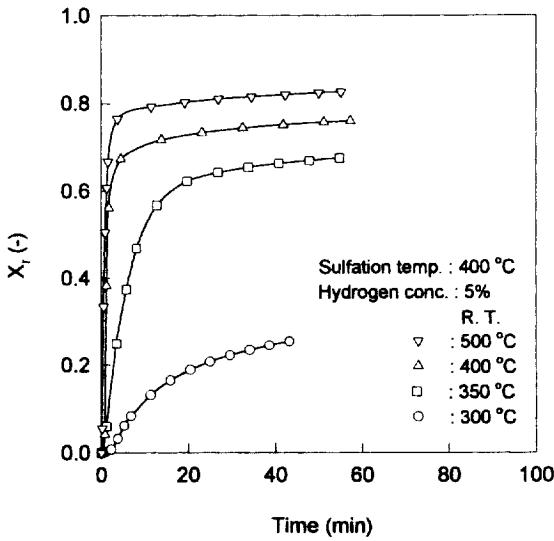


Fig. 4. Regeneration conversion of slightly deep sulfated sorbent (T_s = 400 °C) as a function of time with variation of regeneration temperature.

면에 존재함을 확인하였다. 이들은 이러한 형태의 sulfate가 이후의 황화-재생반응의 cycle에서도 계속 존재하며 재생된 흡수제의 초기 2-3회의 황화반응 활성을 감소시키는 것으로 보고하였다.

3-2. 반응온도가 재생반응에 미치는 영향

Fig. 4는 황화반응이 진행된 흡수제를 H₂로 환원시킬 경우, 시간에 따른 재생전환율을 보여주는 그림이다. 이 실험에서 수소농도는 5 %, 황화반응 온도는 400 °C에서 3시간(S/Cu=1.7) 진행하였다. 400 °C의 황화반응은 slightly deep sulfation이 일어나는 온도영역이다. 재생전환율은 다음과 같이 정의한다.

$$X_r = \frac{\Delta m_{r, \text{so}_3}}{\Delta m_{s, \text{so}_3}} \quad (1)$$

여기서, X_r은 재생전환율, Δm_r은 재생반응시 변화된 SO₃의 몰수변화, Δm_s은 황화반응시 변화된 SO₃의 몰수변화를 나타낸다. 이 반응

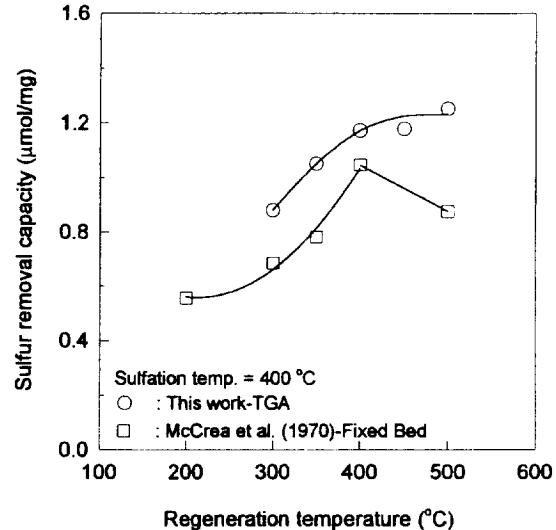
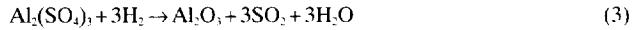


Fig. 5. Effect of the regeneration temperature on sulfur removal capacity of CuO/γ-Al₂O₃ sorbent.

에서 흡수제내의 sulfate로 존재하는 형태는 CuSO₄와 Al₂(SO₄)₃이고, 황화반응된 흡수제와 H₂와의 환원 재생반응에서의 주요 반응은 다음과 같은 반응식 (1)과 (2)이다.



이 그림에서 350 °C 이하에서는 재생반응속도가 느리며, 반응시간 40분 후에도 느린 반응속도로 계속해서 재생반응이 진행되고 있는 것을 알 수 있다. 또한 이 그림은 재생반응의 온도가 400 °C 이상이 되면, 반응속도가 매우 빠르며 반응이 종결되는 시간도 훨씬 빨라짐을 보여주고 있다. 재생온도 500 °C의 경우는 반응이 종결되는 시간이 3분 이내가 된다. Habashi 등[4]은 sulfates의 수소에 의한 환원반응을 연구하여 CuSO₄는 230 °C 이상에서, Al₂(SO₄)₃는 이보다 높은 온도인 430 °C 이상에서 환원반응이 서서히 시작되어 600 °C 이상에서 본격적으로 일어난다고 하였다. Fig. 4에서 보인 400 °C 이하의 낮은 재생전환율은 황화반응된 흡수제내에 Al₂(SO₄)₃의 형태가 많이 존재하여 이 온도에서는 재생이 진행되지 않기 때문이다. 그러나, Al₂(SO₄)₃는 400 °C 이상에서는 수소에 의해 환원반응이 진행되는데, 이는 환원된 금속 Cu에서 수소의 spillover 현상이 일어나 Al₂(SO₄)₃의 환원반응이 촉진되기 때문이다[5].

3-3. 재생반응온도가 재활화반응에 미치는 영향

Fig. 5는 400 °C에서 황화반응된 흡수제를 300-500 °C에서 수소로 재생한 후 400 °C에서 재활화반응시켰을 때의 유황산화물 제거용량을 도시한 것이다. 열중량분석기에서 수행한 결과는 재생반응 450 °C까지는 재생반응온도가 증가할수록 재생된 흡수제의 유황산화물 제거능력이 증가하고 450 °C 이상에서는 유황산화물 제거능력이 일정하게 유지됨을 볼 수 있다. McCrea 등[3]이 제시한 고정층 반응기 실험결과의 경우 재생된 흡수제의 유황산화물 제거능력은 재생반응 온도 400 °C에서 최대값을 보인다. 이러한 결과의 차이는 최근 Harriot과 Markussen[11]이 보고한 SO₂ 방해효과에 의하여 설명될 수 있다. 그들은 황화반응된 흡수제의 재생반응속도가 열중량분석기에 비하여 고정층 반응기에서 급격히 감소하는 것을 고찰하였다. 이러한 차이는 재생된 흡수제로부터 발생하는 SO₂ 가스가 흡수제에 다시 흡착반응하여 발생하는 것으로 설명하였다. 재생반응 중에 흡착된 SO₂는 재활화반응에서 흡수제의 황화반응 활성을 감소시키게 되

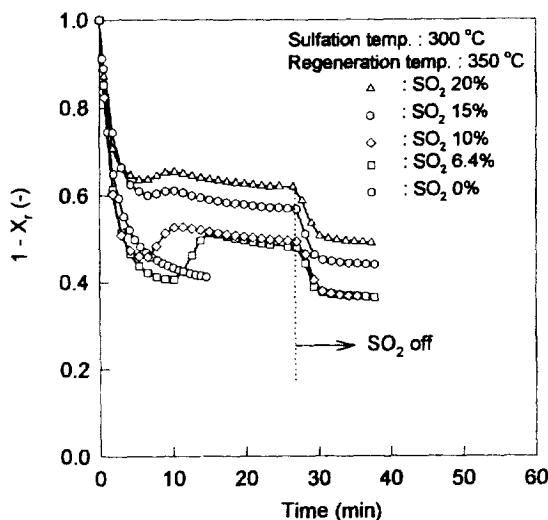


Fig. 6. Weight loss ($1 - X_t$) of the sulfated CuO/γ-Al₂O₃ sorbent as a function of reaction time with variation of SO₂ concentration at 350 °C in 5 vol% H₂/N₂.

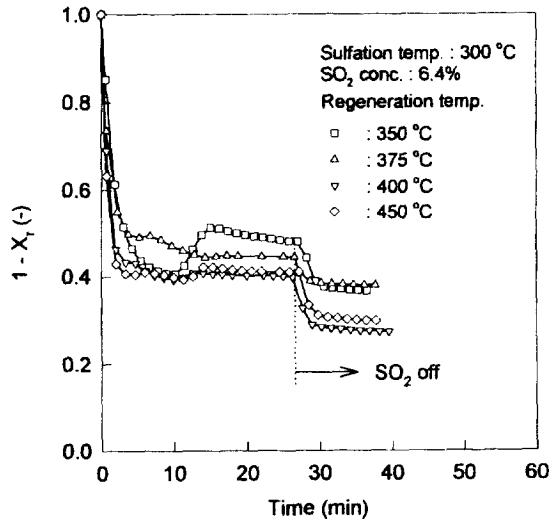


Fig. 7. Weight loss ($1 - X_t$) of the sulfated CuO/γ-Al₂O₃ sorbent as a function of reaction with variation of temperature in 6.4 vol% SO₂/vol% H₂/N₂.

므로 흡수제의 유황산화물 제거능력을 감소시키게 된다.

3-4. 흡수제의 재생반응에 대한 SO₂의 영향

고정층 재생반응기의 경우 황화반응된 흡수제의 환원반응에 의하여 발생하는 SO₂가 층의 상단부분으로 향하고 상대적으로 수소의 농도는 작아지게 된다. 이 경우 층의 상단에서는 부분적으로 SO₂의 농도가 높은 영역이 생기고 흡수제의 수소 재생반응에서 SO₂ inhibition 효과를 가져오게 된다.

Fig. 6은 재생반응온도 350 °C에서 SO₂의 농도변화가 surface sulfate의 수소재생반응(5 vol% H₂)에 미치는 영향을 시간에 따른 재생전환율로 표시하였다. Fig. 6에 보인 바와 같이 황화반응된 흡수제의 재생반응에서 초기속도는 SO₂의 농도가 증가함에 따라서 감소한다. 이것으로써 흡수제의 수소에 의한 재생반응에서 SO₂가 inhibition 효과를 야기시킨다는 것을 알 수 있다. 모든 실험조건에서 초기의 빠른 무게 감소 후에 다시 무게 증가 현상이 일어난다. 이 현상은 흡수제의 표면에 가스 상의 SO₂가 흡착되기 때문이다. H₂/N₂ 분위기에서 SO₂의 존재시, 황화반응된 흡수제(CuO/γ-Al₂O₃)에서 일어나는 반응은 sulfate들[CuSO₄, Al₂(SO₄)₃]의 수소에 의한 환원반응과 흡수제 표면으로 SO₂의 흡착이 경쟁적으로 일어나게 된다. 재생반응 초기에는 H₂에 의한 sulfate들의 환원반응이 흡수제 표면으로의 SO₂ 흡착보다 훨씬 빠르게 일어나며, 따라서 흡수제의 무게 감소가 나타나게 된다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 SO₂의 농도가 증가하면 SO₂ 가스에 의한 흡착속도가 빠르게 일어나게 되며, 따라서 흡수제의 초기 재생반응속도는 감소하게 된다. 황화반응된 흡수제의 재생반응이 진행됨에 따라 흡수제에 존재하는 sulfate들의 양은 점점 줄어들게 되고, 흡수제 표면에 SO₂의 흡착이 가능한 Cu site가 증가하게 된다. 그 결과로써, 재생반응의 후반부에서는, SO₂ 흡착이 sulfate들의 환원반응보다 지배적으로 일어나며, 흡수제의 무게 증가 현상이 나타난다. 그 후, 흡수제에 존재하는 sulfate들의 H₂에 의한 환원반응속도와 흡수제 표면으로의 SO₂ 흡착 속도가 비슷해져서 pseudoequilibrium 형태의 평형이 이루어진다[11]. 이러한 pseudo-equilibrium은 반응시간이 계속됨에 따라 유지가 되고 SO₂의 공급을 중단하면 수소에 의한 환원반응만이 유지되고 흡수제의 무게 감소가 이루어지며 환원반응은 종결된다. 초기의 환원반응속도와 pseudoequilibrium에서의 재생반응 전환율은 SO₂의 농도가 증가할수록 감소함을 보이고 있다. 그

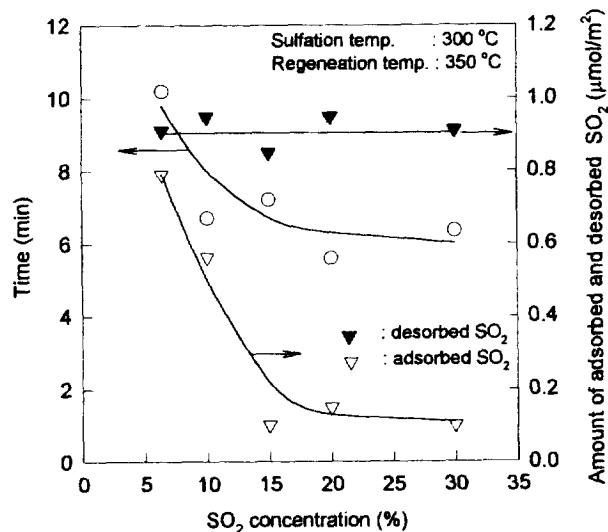


Fig. 8. Effect of SO₂ concentration on the amount of adsorbed and desorbed SO₂ and the time of weight gain in 5 vol% H₂/N₂.

러나 SO₂ 동시주입을 제거하였을 경우의 탈착된 SO₂의 양은 SO₂의 농도와는 무관하게 일정한 값을 보이고 있다. 이러한 결과는 재생된 흡수제에 SO₂가 흡착될 수 있는 자리가 일정함을 의미하고, SO₂는 주로 Cu site에 흡착되는 것으로 보고되어 있다[1].

Fig. 7은 SO₂ 농도 6.4%와 5%의 수소에서 황화반응된 흡수제(surface sulfate)의 반응시간에 따른 재생전환율을 재생반응온도 변화에 따라서 도시한 것이다. 재생반응시 SO₂ 가스의 재흡착으로 나타나는 pseudoequilibrium 전환율은 반응온도가 증가함에 따라서 수소에 의한 흡수제의 재생전환율이 증가하므로 증가하게 된다. 그러나 SO₂ 가스 주입을 중지하면 반응온도 350 °C 이상에서는 온도 증가에 따라 일정한 양의 탈착량이 보임을 알 수 있다. 이러한 이유는 SO₂ 흡착이 주로 구리자리에서 일어나며[1], 구리의 환원은 350 °C 이상에서 모두 재생되기 때문이다.

Fig. 8은 SO₂ 가스 농도가 흡착반응에 의한 무게 증가가 나타나기 시작하는 시간과 증가한 무게 그리고 탈착량에 미치는 영향을 나타내었다. 흡착반응이 나타나기 시작하는 시간과 그 시간 이후에서 발

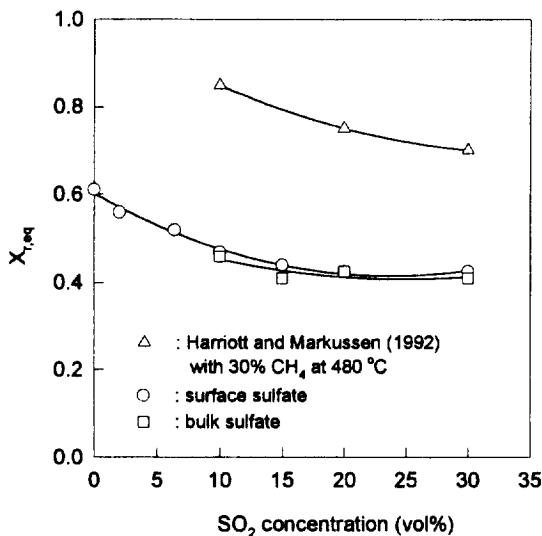


Fig. 9. Effect of SO₂ concentration on the pseudoequilibrium regeneration conversion.

생하는 무게 증가량은 SO₂ 농도 15 %까지 급격하게 감소하고 그 이후에는 시간과 흡착량이 일정하게 유지되었다. 그러나 SO₂ 주입을 중지하였을 때 틸착량은 일정하게 유지되었으며 그 이유는 앞서 밝힌 듯이 SO₂의 흡착이 환원된 구리자리에서 일어나기 때문이다. 높은 SO₂ 농도에서는 황화반응된 흡수제내의 sulfate들의 수소에 의한 환원반응과 경쟁적으로 일어나는 SO₂ 흡착속도가 낮은 SO₂ 농도의 경우보다 커져서 이 황화반응된 흡수제의 초기 재생반응속도에 영향을 주게 되며, 그 결과로써 재생반응에서 SO₂ 가스의 방해효과는 초기 재생반응속도를 늦추게 한다. 따라서, 흡수제가 재생될 때 SO₂의 흡착속도가 sulfate들의 환원속도보다 지배적으로 나타남으로써 야기되는 무게 증가 현상이 SO₂ 농도가 높을수록 빠른 시간에 나타난다. 또한, 흡착된 SO₂의 양 역시 SO₂ 농도가 증가함에 따라서 감소하며, 이러한 감소는 15 %의 SO₂ 농도까지 나타나고 그 이상의 농도에서는 일정해진다.

Fig. 9는 동일한 양의 유황산화물 제거용량을 갖는 surface sulfate와 bulk sulfate의 수소재생반응에서 SO₂의 농도가 흡수제의 평형전환율에 미치는 영향을 나타내고 있다. 평형전환율은 SO₂의 농도가 증가할수록 감소하며 SO₂ 농도 15 % 이상에서 일정한 값을 보인다. Surface sulfate와 bulk sulfate의 차이점은 거의 나타나지 않았으며 두 경우 모두 SO₂ 농도 15 vol% 이상에서 0.4의 평형전환율을 나타내었으며, 이 값은 황화반응된 흡수제의 재생전환율이 SO₂가 존재하지 않을 때의 값보다 약 30 % 정도 감소시킨다는 것을 보여준다. 황화반응된 CuO/γ-Al₂O₃ 흡수제의 메탄을 이용한 재생반응에서도 본 경우와 유사하게 SO₂의 농도증가에 따라 평형전환율이 SO₂ 농도 30 vol%까지 감소하였다[11]. 그러나 재생반응 전환율은 반응온도 (480 °C)와 메탄의 농도가 높기 때문에 본 실험결과 보다 높은 재생

전환율을 보이고 있다.

4. 결 론

이상 열중량분석기에서 황화반응된 흡수제의 수소에 의한 재생반응에 대한 SO₂ 가스가 미치는 영향에 대한 연구의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 재생반응온도가 증가할수록 황화반응된 흡수제의 재생반응 전환율은 증가하였고 400 °C 이상에서 알루미나 자리에 반응한 SO₂의 환원반응이 진행되었다.
- (2) 황화반응된 흡수제의 수소에 의한 재생반응에서 생성된 SO₂ 가스는 재생반응속도를 감소시키며 pseudoequilibrium 상태의 평형전환율을 나타내었다.
- (3) SO₂의 방해효과에 의한 pseudoequilibrium 평형전환율은 SO₂ 농도가 15 %까지 증가할수록 지속적으로 감소하였다.
- (4) SO₂ 주입을 중지하면 재생반응이 저속되며 재생반응에 의한 무게감소는 SO₂ 농도와 재생반응온도에 관계없이 일정한 0.9 μmol/m²의 값을 보였다.

감 사

본 연구에 연구비를 지원해준 통상산업부에 감사드립니다.

참고문헌

1. Centi, G., Riva, A., Passarini, N., Brambilla, G., Hodnett, B. K., Delmon, B. and Ruwet, M.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2679(1990).
2. Yeh, J. T., Ma, W. T., Pennline, H. W., Hasbeck, J. L., Joubert, J. I. and Gromicko, F. N.: *Chem. Eng. Comm.*, **114**, 65(1992).
3. McCrea, D. H., Forney, A. J. and Myers, J. G.: *J. Air Pollution Control Association*, **20**, 819(1970).
4. Habashi, F. and Mikhail, S. A.: *Can. J. Chem.*, **54**, 3646(1976).
5. Yoo, K. S., Jeong, S. M., Kim, S. D. and Park, S. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1543(1996).
6. Dautzenberg, F. M., Nader, J. E. and van Ginneken, A. J. J.: *Chem. Eng. Prog.*, **67**, 86(1971).
7. Yoo, K. S., Kim, S. D. and Park, S. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1786(1994).
8. Nam, S. W. and Gavalas, G. R.: *Appl. Catal.*, **55**, 193(1989).
9. Waqif, M., Saur, O., Lavalley, C., Perathoner, S. and Centi, G.: *J. Phys. Chem.*, **95**, 4051(1991).
10. Yeh, J. T., Drummond, C. J. and Joubert, J. I.: *Environmental Progress*, **6**, 44(1987).
11. Harriot, P. and Markussen, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 373(1992).