

열처리조건이 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제의 탈황능에 미치는 영향

유경선[†] · 김상돈* · 강순국**

광운대학교 환경공학과

*한국과학기술원 화학공학과

**선문대학교 환경공학과

(2001년 7월 25일 접수, 2001년 11월 14일 채택)

Effects of Heat Treatment Condition on Sulfur Removal Capacity of CuO/ γ -Al₂O₃ Sorbent

Kyung Seun Yoo[†], Sang Done Kim* and Soon Kook Kang**

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701, Korea

**Department of Environmental Engineering, Sunmoon University, Asan 336-840, Korea

(Received 25 July 2001; accepted 14 November 2001)

요 약

열처리온도와 시간이 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제의 탈황능에 미치는 영향을 열중량분석기에서 탈황반응온도(300 °C, 500 °C) 변화에 따라 결정하였다. 황산화반응온도 500 °C(bulk sulfation)에서는, CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제의 탈황능이 열처리온도 800 °C까지 증가하였고 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 그러나 탈황반응 온도 300 °C의 경우는 열처리온도 700 °C까지 탈황능이 일정하게 유지된 후 약간 감소하였다. 이것은 벌크 황산화 반응은 CuSO₄ 분해에 의하여 생성되는 SO₃ 가스에 의하여 진행되지만 표면 황산화 반응은 담지된 CuO의 촉매작용에 의하여 SO₂의 표면전이에 의하여 진행되기 때문이다. 800 °C에서 열처리한 흡수제의 경우 흡수제의 탈황능은 열처리 시간 12시간에서 최대값을 보인후 열처리 시간이 증가할수록 감소하였다. 이러한 결과는 초기단계에서는 담지된 Cu 이온의 표면재분산이 지배적이고 그 이후는 octahedral 자리로부터 tetrahedral 자리이동에 의한 CuAl₂O₄의 생성이 열처리 시간이 증가할수록 증가하기 때문이다. CuAl₂O₄에서의 벌크 황산화 반응은 이황산가스와 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제간의 강한결합으로 인하여 일어나지 않으며 CuAl₂O₄의 존재를 DRS와 XRD를 이용하여 확인하였다.

Abstract – Effects of heat treatment temperature and time on sulfur removal capacity of CuO/ γ -Al₂O₃ sorbent were determined in a thermogravimetric analyzer with a variation of sulfation temperature (300 °C, 500 °C). At sulfation temperature of 500 °C (bulk sulfation), sulfur removal capacity of CuO/ γ -Al₂O₃ sorbent increases with increasing heat treatment temperature up to 800 °C and then decreases. At sulfation temperature of 300 °C (surface sulfation), however, sulfur removal capacity of the sorbent remains constant up to 700 °C and then slightly decreases. This is because bulk sulfation advances by SO₃ gas decomposed from the CuSO₄, whereas surface sulfation goes on by surface transfer of SO₂ via catalytic function of CuO. Sulfur removal capacity of sorbent heated at 800 °C shows a maximum value at the heat treatment time of 12 hr and then decreases with increasing heat treatment time. This is because redispersion of Cu ions is dominant at initial step and then formation of CuAl₂O₄ increases with increasing heat treatment time by the movement of impregnated copper ions from octahedral (Oh) to tetrahedral (Td) site. Bulk sulfation does not occur in CuAl₂O₄ due to the strong bonding of SO₂ with CuO/ γ -Al₂O₃ and the existence of CuAl₂O₄ has been confirmed using diffuse reflectance spectra (DRS) and x-ray diffractometer (XRD).

Key words: Sorbent, Calcination, SO₂, Desulfurization, DRS

1. 서 론

화석연료의 연소에 의하여 보일러나 발전설비로부터 배출되는 SO_x와 NO_x를 저감시키기 위한 다양한 공정들이 개발되었고[1-5], CuO/ γ -Al₂O₃

흡수제/촉매를 사용하는 방법은 이러한 우수한 방법중의 하나로 알려져 있다[6-9].

초기의 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제/촉매를 이용한 탈황반응 연구는 담체인 알루미나가 반응에 참여하지 않는다고 가정하여 진행되었다. 90년대 들어서 Centi 등[10-12]은 산화구리의 촉매산화에 의하여 생성된 SO₃가 알루미나 표면으로 이동하여 담체표면에 반응에 참여한다는 사실을 확인하였고 Yoo 등[13]은 산화구리 담지량과 반응온도 조건에 따라 알루

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yooks@daisy.kwangwoon.ac.kr

미나 담체의 반응정도가 surface sulfation, deep sulfation, bulk sulfation의 세 가지로 구분됨을 규명함으로써 알루미늄 담체의 반응특성을 보다 구체화 하였다. 이후 탈황반응이 진행된 흡수제의 재생반응 특성을 고찰함으로써 알루미늄의 상당부분이 Al₂(SO₄)₃로 전환된 경우도 용이하게 재생되어 지속적인 탈황-재생 사이클이 유지됨을 확인하였다[6]. 이후 Jeong과 Kim[8]은 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제에 알칼리 염을 첨가하여 제조함으로써 SO₂-Al₂O₃ 반응을 낮은 온도에서도 진행시킬 수 있음을 보고하였다.

CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제에서 알루미늄 담체의 효과적인 탈황반응 참여는 담지된 산화구리에 의하여 결정되며 담지되는 산화구리는 열처리 온도와 시간에 따라 알루미늄 내의 결정구조가 변화하게 된다. 따라서 본 연구에서는 CuO/ γ -Al₂O₃의 탈황능을 최대화 하는 열처리 시간과 온도조건을 도출하고 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제 제조조건이 탈황능에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2-1. 흡수제

본 연구에 사용되는 흡수제는 3 mm pellet 형태의 γ -Al₂O₃(Strem Chemical)를 이용하여 제조하였다. 먼저 Cu(NO₃)₂·3H₂O를 원하는 정도의 담지량이 되도록 계산하여 증류수에 녹인 후, 회전 진공 증발기 내 플라스크에 γ -Al₂O₃와 함께 넣는다. 약 70 °C에서 플라스크 내의 수용액이 모두 증발되면 시료를 오븐에서 24시간 동안 건조한다. 건조된 흡수제는 공기 분위기에서 열처리 온도 500-1,000 °C, 열처리 시간 2-170시간으로 변화시키며 소성시켰다. 소성된 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제는 ball mill로 분쇄한 후 sieving하여 1-1.41 mm를 취하였으며 EDX를 이용하여 산화구리의 균일한 담지를 확인하였고 제조된 흡수제를 염산에 녹여 용액 내의 구리농도를 A.A.(Atomic Absorption Spectrophotometer)로 측정하여 담지된 산화구리량을 측정하였다. BET를 사용하여 제조된 흡수제의 비표면적과 기공크기를 측정하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 TGA(TGDTA92 Setaram, France)를 Fig. 1에 도시하였다. 10⁻⁶ g의 정확성을 갖는 전자식 저울을 사용하며, 독성기체가 반응영역 외로 흘러들어 가는 것을 막기 위해 15 mm의 직경을 가진 quartz 관을 이용하였다. 반응기체는 수정유리관 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.

TGA에서의 황산화 반응을 진행시키기 위하여 백금 basket에 30 mg의 흡수제를 장착하고 900 cc/min의 공기를 흘리며 원하는 반응온도까지 온도를 증가시킨다. 원하는 반응온도에서 열중량 분석기가 안정화되면 SO₂ 농도가 15,000 ppm이 되도록 SO₂를 주입하여 황산화반응을 수행한다. 전자식 저울의 무게변화는 PC에 저장하여 흡수제의 탈황전환율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

탈황반응 온도변화에 따라 수행된 8 wt% CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제의 S/Cu 몰비와 단위면적당 제거된 아황산가스의 몰수를 반응시간에 따라 Fig. 2에 도시하였다. S/Cu 몰비는 아래의 식 (1)에 의하여 계산되었다.

$$\frac{S}{Cu} = \frac{(W - W_o)/M_{SO_2}}{W_o C_o / M_{CuO}} \quad (1)$$

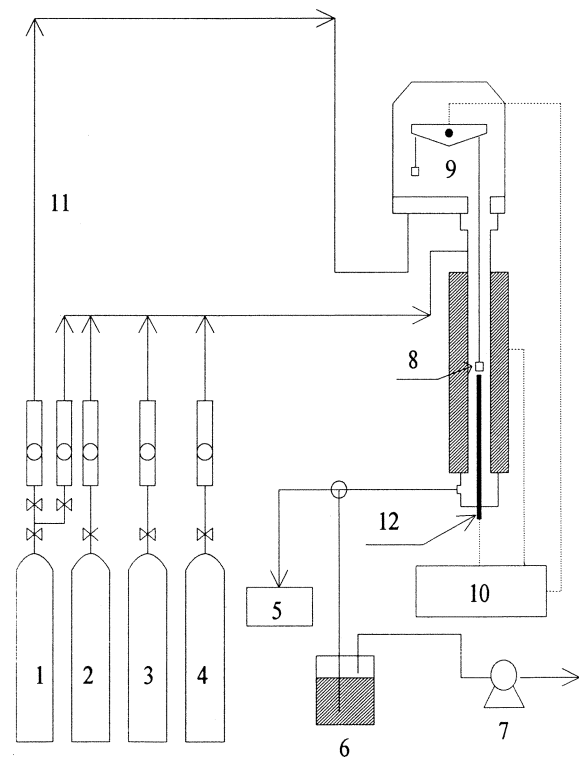


Fig. 1. Schematic diagram of thermal gravimetric analyzer.

- | | |
|-------------------------|--------------------|
| 1. N ₂ | 7. Blower |
| 2. Air | 8. Sample basket |
| 3. SO ₂ | 9. Balance |
| 4. H ₂ | 10. Controller |
| 5. Gas chromatograph | 11. Buffering line |
| 6. SO ₂ trap | 12. Thermocouple |

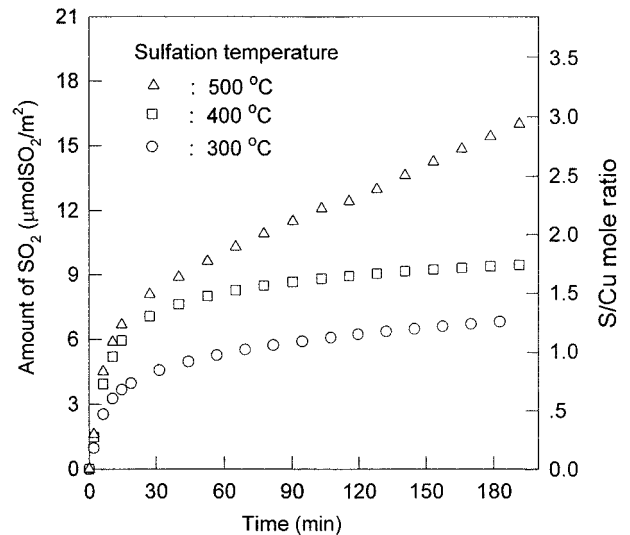


Fig. 2. Captured amount of SO₂ and S/Cu mole ratio of CuO/ γ -Al₂O₃ sorbent as a function of reaction time with a variation of sulfation temperature.

위의 식에서 W는 흡수제의 반응시간에 따른 무게를 나타내며, W_o는 흡수제의 초기무게, C_o는 흡수제내의 산화구리 질량분율, M_i는 i성분의 분자량을 나타낸다. 흡수제의 S/Cu 몰비는 반응시간이 증가함에 따라 아황산가스와 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제의 반응에 의하여 증가함을 볼 수 있다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 모든 반응온도에서 S/Cu 몰

Table 1. Sulfation reaction mechanism of CuO/ γ -Al₂O₃ sorbent

Reaction mechanism	Reference
MeO+SO ₂ (g)↔MeSO ₃ [*] (ads)	(1) Koballa and Dudukovic
O ₂ (g)↔2O [*] (ads)	(2) [17]
MeSO ₃ [*] (ads)+O [*] (ads)↔MeSO ₄ (s)	(3)
MeSO ₃ [*] (ads)↔MeSO ₃ (s)	(4)
MeSO ₃ [*] (ads)↔Me [*] (s)+SO ₃ (s)	(5)
MeSO ₄ (s)↔MeO(s)+SO ₃ (g)	(6)
2Me [*] (s)+O ₂ (g)↔2MeO(s)	(7)
SO ₂ (g)↔A+SO ₂ (ads)	(8) Centi et al. [10]
CuO+SO ₂ (ads)↔CuO-SO ₂ (ads)	(8)
CuO+CuO-SO ₂ (ads)↔CuSO ₄ (s)+Cu	(10)
Al ₂ O ₃ +CuO-SO ₂ (ads)↔Al ₂ O ₃ -SO ₃ (s)+Cu	(11)
Cu+O ₂ →CuO	(12)
CuO+SO ₂ +1/2O ₂ →CuSO ₄	(13) Yoo et al. [13]
Al ₂ O ₃ +CuO-SO ₂ →Al ₂ O ₃ -SO ₃ +Cu	(14)
Cu+O ₂ →CuO	(15)
CuSO ₄ →CuO+SO ₃	(16)
Al ₂ O ₃ +SO ₃ →Al ₂ O ₃ -SO ₃	(17)

비는 1.0을 초과하고 있으며 반응온도가 증가할수록 S/Cu 몰비가 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Table 1에 도시한 바와 같이 Centi 등[10]이 제시한 반응식(9-11)과 Yoo 등[13]이 제시한 반응식(14)에 의한 알루미늄의 반응참여에 기인한다.

반응온도 400 °C 이하에서는 그림에서 볼 수 있듯이 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제의 아황산가스 제거량이 최종적으로 일정한 값을 보이며 종결되고 있다. 이것은 산화구리에 흡착된 아황산가스의 surface transfer[10]에 의한 알루미늄 표면의 황산화 반응이 진행되다 알루미늄 반응표면의 아황산가스 제거용량이 충족되면 더 이상 반응이 지속되지 못하고 종결되기 때문이다. 탈황반응 온도 500 °C에서는 반응시간 180분이 경과한 후에도 일정한 기울기를 갖으며 지속적으로 아황산가스와 흡수제의 반응이 진행되고 있음을 확인할 수 있다.

8 wt% 산화구리가 담지된 알루미늄 흡수제의 경우 알루미늄의 비표면적을 기준 한 산화구리 담지량은 5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이 되고 Nam과 Gavalas [14]에 의하여 보고된 순수한 알루미늄 만의 아황산가스 제거능 2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 을 기준하면 최대 제거량은 7 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이 되지만 Fig. 2에 도시한 500 °C 탈황반응결과는 아황산가스 제거량 15 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 에 이르고 있으며 또한 지속적인 반응이 예상된다. Koballa와 Dudukovic[17]은 CuSO₄의 경우 반응식 (6)에 의하여 SO₃가 생성될 수 있음을 제시한 바 있으며 Kocaeft 등[18]은 SO₃에 의하여 금속산화물의 아황산가스 제거능이 크게 향상될 수 있음을 보고한 바 있다. Yoo 등[13]은 반응온도 500 °C에서 반응식 (16)에 의하여 SO₃ 가스가 생성되고 알루미늄 담체와의 반응이 반응식 (17)에 의하여 진행되어 벌크황산화 반응이 진행된다고 보고하였고 이러한 메카니즘으로 알루미늄 담체가 지속적으로 황산화 반응에 참여하는 것을 벌크황산화(bulk sulfation) 반응으로 정의하였다[13].

Fig. 3A와 3B에는 열처리 온도를 변화시켜 소성한 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제를 반응온도 500 °C(A)와 300 °C(B)에서 황산화 반응을 진행시켜 시간에 따른 S/Cu 몰비를 도시하였다. Fig. 3A에서 볼 수 있는 바와 같이 열처리 온도를 증가시킬수록 흡수제의 탈황능은 열처리 온도 800 °C까지 증가하였고 900 °C에서는 급격히 감소하였다. 그러나 황산화반응 온도 300 °C에서는 열처리 온도 800 °C까지 큰 차이를 보이지 않았으며 900 °C에서 약간의 탈황능의 감소가 나타났다. 열처리 온도 800 °C까지는 열적소결에 의하여 생성되는 CuO island에서 벌크 황산화 반응의 주된 활성점역할을 하는 CuSO₄의 생성이 용이하게 진행되어 벌크 황산화 반응성이 증가하는 것으로 사료된다. 그러나 열처리 온도 900 °C의 경우는 담지된 산화구리와 알루미늄의 반응에 의하여 전혀 새로운 형태의

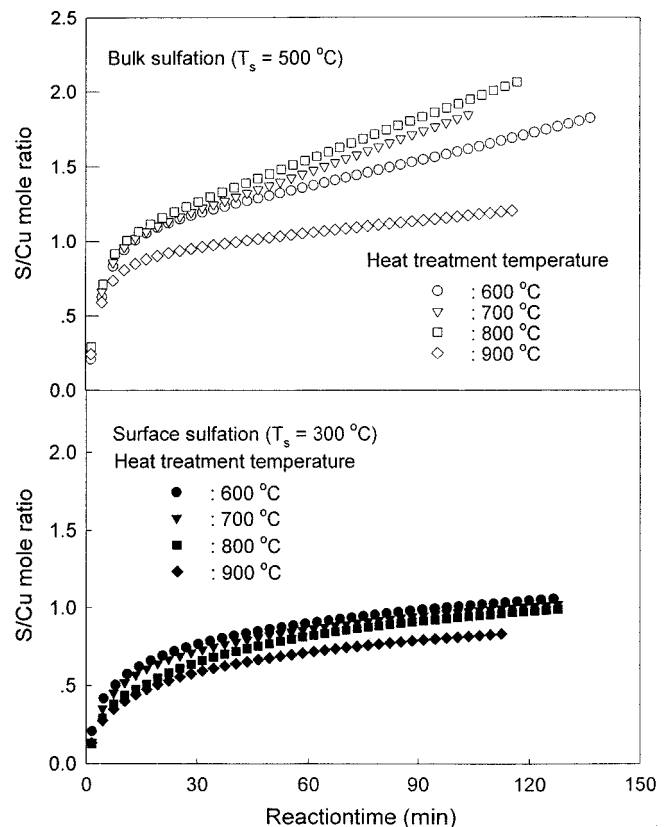


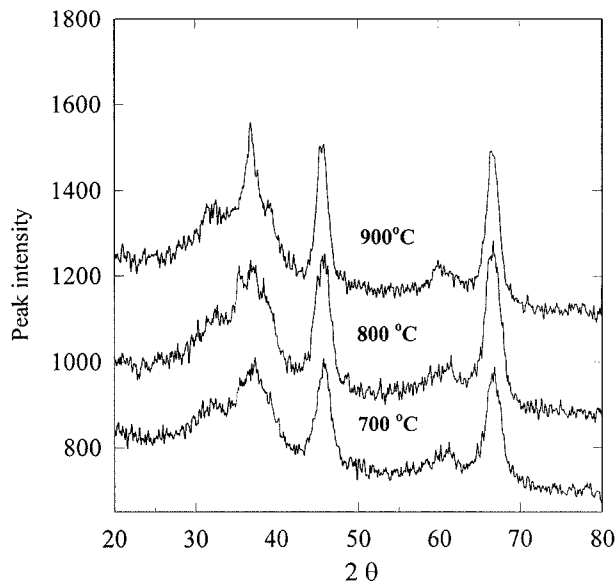
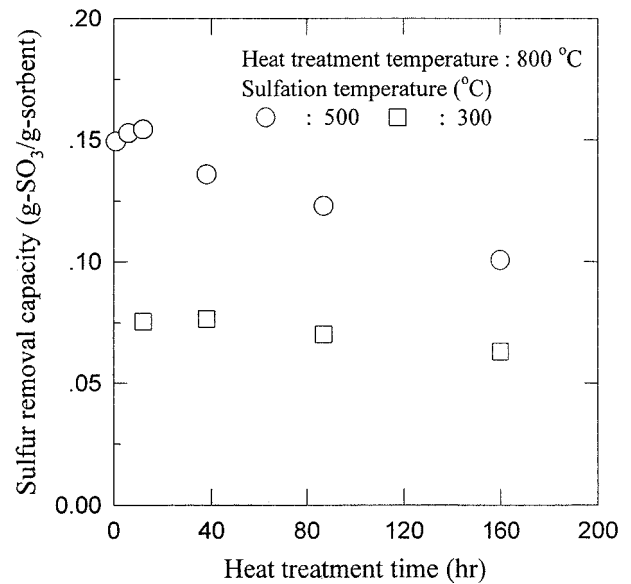
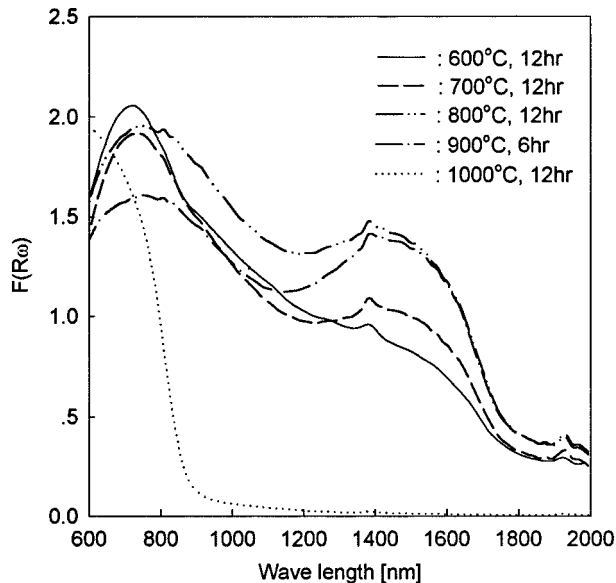
Fig. 3. S/Cu mole ratio of CuO/ γ -Al₂O₃ sorbent as a function of reaction time with a variation of heat treatment temperature: (A) bulk sulfation($T_s=500^\circ\text{C}$), (B) surface sulfation($T_s=300^\circ\text{C}$).

복합산화물인 CuAl₂O₄의 형성이 진행되는 것으로 사료된다. Friedman과 Freeman[15]에 의하면 알루미늄 표면에 담지된 산화구리는 열처리 온도가 증가할수록 distorted octahedral site에서 tetrahedral site로의 이동이 증가하고 열처리온도 900 °C에서는 CuAl₂O₄의 형성이 빠르게 진행되는 것으로 보고된 바 있다. 따라서 열처리 온도 800 °C에서 최대의 벌크황산화 반응이 진행되는 것으로 사료된다.

황산화반응 300 °C의 결과를 보면, 열처리 온도에 따른 변화가 크게 나타나지는 않고 있으나 열처리 온도 800 °C까지는 약간의 탈황능 감소가 나타나고 900 °C에서는 탈황능의 감소가 보다 증가함을 확인할 수 있다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 열적소결에 의한 산화구리 촉매활성 감소와 비표면적 감소가 동반되었기 때문으로 사료된다. 표면황산화 반응에 있어서 촉매활성의 감소는 산화구리 활성점에서 진행되는 표면 황산화 반응속도의 감소로 나타나고 비표면적 감소는 생성된 SO₃ 제거용량의 감소로 나타나기 때문이다.

열처리 온도 변화에 따른 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제의 X-ray 회절분석 시험결과를 Fig. 4에 도시하였다. 담지된 산화구리의 경우 알루미늄 담체의 비표면적 100 m^2/g 을 기준으로 구리함량 4 wt% 이상에서 XRD 피일이 2 θ 값을 기준으로 35.6, 36.7, 38.8에서 나타나게 된다. Fig. 4에 도시한 바와 같이 열처리 온도 700 °C 결과보다 열처리 온도 800 °C에서 담지된 산화구리의 열적소결에 의하여 35.6과 38.8의 산화구리 피일이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 열처리 온도 900 °C에서는 CuAl₂O₄의 특성 피일이 36.9에서 날카롭게 증가하는 것으로 확인되었다.

열처리 온도에 따른 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제의 diffuse reflectance spectra 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 산소와 결합한 금속이온의 경우 금속이온을 둘러싼 산소의 구조에 따라서 전이영역이 서로 다르게 나타나게 된다. 금속이온을 둘러싼 산소이온이 4개인 tetrahedral 자리의 경우 전이

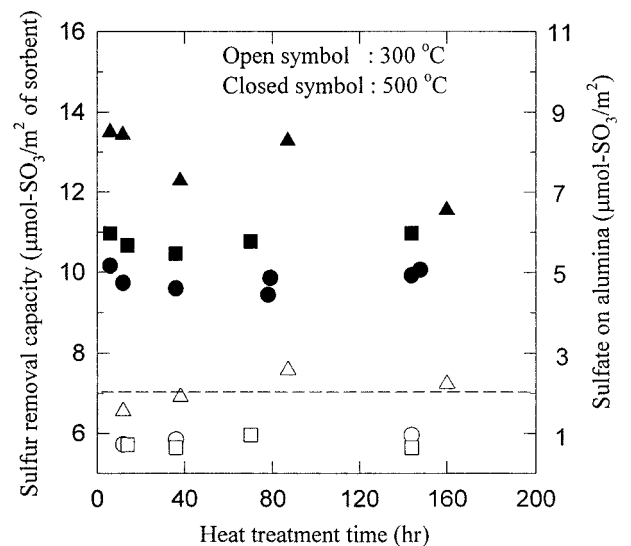
Fig. 4. XRD spectra of heat treated CuO/ γ -Al₂O₃ sorbent.Fig. 5. Diffuse reflectance spectra of heat treated CuO/ γ -Al₂O₃ sorbent.Fig. 5. Diffuse reflectance spectra of heat treated CuO/ γ -Al₂O₃ sorbent.

영역은 1,300-1,600 nm이며 산소이온이 6개인 octahedral 자리의 경우 600-800 nm에서 나타나게 된다[16]. γ -Al₂O₃에 담지된 산화구리의 경우 tetrahedral 자리는 1,415 nm에서 확인되며, octahedral site는 740 nm에서 확인된다. Fig. 5에 도시한 결과와 같이 담지된 산화구리의 열처리 온도를 증가시킬수록 1,415 nm에서의 피크강도는 증가하고 740 nm에서의 피크 강도는 감소함을 확인할 수 있다. 열처리 온도 1,000 °C결과를 보면 tetrahedral 자리의 피크는 모두 사라지고 octahedral 자리 피크의 shoulder 만이 남게 되며 이는 CuO와 CuAlO₂혼합물 피크와 매우 유사한 결과를 주고 있다. 이러한 결과는 열처리 온도가 증가함에 따라 열처리 온도 900 °C까지는 산화구리의 위치가 octahedral 자리에서 tetrahedral 자리로 이동하여 CuAl₂O₄의 스피넬구조가 생성되며 1,000 °C에서는 고상반응에 의하여 CuAlO₂의 화합물이 생성됨을 의미한다.

열처리 온도 800 °C에서 열처리 시간에 따른 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제의 아황산가스 제거능을 탈황반응 온도 300 °C와 500 °C에 대하여 Fig. 6에 도시하였다. 탈황반응 온도 500 °C 경우를 보면 열처리 시간 12시간을

기준으로 흡수제의 탈황능은 최대값을 보인 후 그 이상에서는 열처리 시간에 따라 완만하게 감소하였다. 그러나 탈황반응 온도 300 °C의 경우는 열처리 시간에 따라 매우 미세하게 감소하는 결과를 나타내었다. 탈황반응 온도 500 °C의 경우 열처리 시간 12시간에서 최대의 탈황능을 보인 이유는 담지된 산화구리의 열적소결과 산화구리의 octahedral 자리에서 tetrahedral 자리로의 자리이동이 함께 일어나기 때문인 것으로 사료된다. 열적소결에 의한 CuO island의 형성은 벌크황산화 반응에 보다 유리하지만 octahedral 자리에서 tetrahedral 자리로의 이동에 의하여 CuAl₂O₄가 생성되는 것은 CuSO₄와 Al₂(SO₄)₃ 생성 모두를 방해하게 되므로 불리하게 작용하게 된다. 따라서 800 °C 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 흡수제의 최적 열처리 시간은 12시간인 것으로 사료된다.

Fig. 7은 CuO/ γ -Al₂O₃ 흡수제의 열처리 시간에 따른 단위면적당 아황산가스 제거능을 표면 황산화반응과 벌크 황산화반응으로 구분하여 열처리 온도변화에 따라 도시한 결과이다. 벌크 황산화 반응이 진행되는

Fig. 6. Sulfur removal capacity of CuO/ γ -Al₂O₃ sorbent heat treated at 800 °C as a function of heat treatment time with a variation of sulfation temperature.

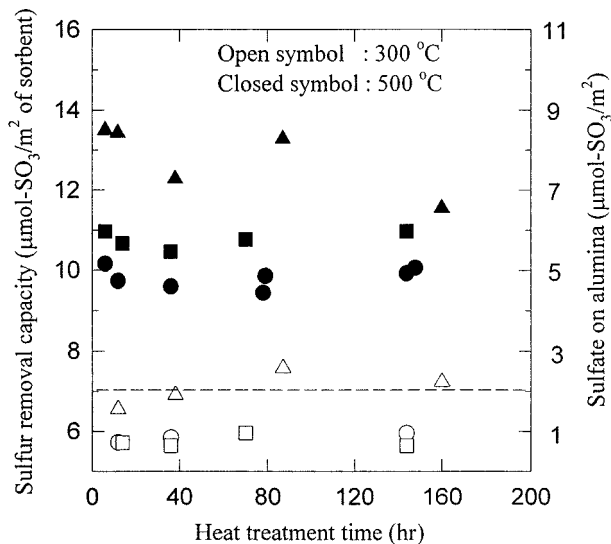


Fig. 7. Sulfur removal capacity and sulfate on alumina as a function of heat treatment time with a variation of heating temperature (●, ○: 600 °C, ■, □: 700 °C, ▲, △: 800 °C).

탈황반응 온도 500 °C 결과는 열처리 온도를 증가시킬수록 흡수제의 아황산가스 제거능이 향상되었으며 700 °C까지는 열처리 시간이 증가하여도 흡수제의 탈황능이 거의 일정하게 유지되었다. 그러나 열처리 온도 800 °C에서는 열처리시간이 증가함에 따라 담지된 산화구리의 octahedral 자리에서 tetrahedral 자리로의 자리이동에 의한 CuAl_2O_4 의 생성이 진행되어 흡수제의 탈황능은 서서히 감소하였다. 표면 황산화 반응이 진행되는 탈황반응 온도 300 °C의 결과는 열처리 온도 700 °C까지 흡수제의 탈황능이 거의 변화를 보이지 않았으며 열처리 온도 800 °C에서 탈황능의 증가가 나타났다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 표면 황산화 반응에 있어서 단위면적당 아황산가스 제거량은 순수한 알루미나만의 제거량 $2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 을 넘지 않고 있으며 또한 800 °C 열처리에 의하여 생성된 CuAl_2O_4 에 의한 흡수제의 탈황능 감소가 나타나지 않고 있음을 볼 수 있다. 이러한 결과는 표면 황산화 반응과 벌크 황산화 반응의 메커니즘 차이에 기인하는 것으로 벌크 황산화 반응에서는 CuAl_2O_4 생성에 의하여 벌크 황산화 반응을 유도하는 CuSO_4 생성이 방해되어 지속적인 담지의 반응이 제한되지만 표면 황산화 반응에서 아황산가스의 반응이 CuO , CuAl_2O_4 구별없이 진행되기 때문이다[9].

4. 결 론

$\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 흡수제의 열처리 온도와 시간에 따른 아황산가스 제거능에 미치는 영향을 열중량분석기를 이용하여 고찰하였다. 흡수제의 열처리 온도를 증가시키면 담지된 산화구리의 재분산과 함께 소결반응이 진행되며 벌크 황산화 반응성이 증가하였다. 열처리 온도 800 °C에서 최대의 벌크 황산화 반응성이 나타났으며 900 °C 이상의 고온에서는 산

화구리와 알루미나의 고상반응에 의하여 생성되는 CuAlO_2 에 의하여 벌크 황산화 반응성이 급격하게 감소하였다. 최적 열처리 온도 800 °C에서 열처리 시간을 증가시키면 열처리 시간 12시간까지는 열적소결에 의한 반응성 증가가 나타나고 그 이상의 시간에서는 서서히 생성되는 CuAl_2O_4 에 의하여 반응성이 감소하게 된다. 표면 황산화 반응은 열처리 시간에 영향을 거의 받지 않았으며 이는 SO_2 의 반응이 CuO , CuAl_2O_4 구별없이 진행되기 때문으로 사료된다. 열처리 온도 800 °C 이하에서는 CuAl_2O_4 의 생성속도가 온도 감소에 따라 급격하게 감소하기 때문에 열처리 시간을 증가시켜도 벌크 황산화 반응과 표면 황산화 반응 모두 반응성의 변화가 나타나지 않았다.

감 사

이 논문은 2000년도 광운대학교 교내학술연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Kohl, A. L. and Nielsen, R. B.: "Gas Purification," 5th ed., Gulf, Houston, Texas(1997).
- Chu, K. J., Yoo, K. S. and Kim, K. T.: *Materials Research Bulletin*, **32**, 197(1997).
- Lancia, A., Musmarra, D. and Pepe, F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 197(1997).
- Lee, J. B. and Kim, S. D.: *Chem. Eng. J.*, **69**, 99(1998).
- Wallin, M. and Bjerle, I.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 61(1989).
- Yoo, K. S., Jeong, S. M., Kim, S. D. and Park, S. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1543(1996).
- Jeong, S. M., Yoo, K. S. and Kim, S. D.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 116(1997).
- Jeong, S. M. and Kim, S. D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 5425(1997).
- Waqif, M., Saur, O., Lavelley, L. C., Perathoner, S. and Centi, G.: *J. Phys. Chem.*, **95**, 4051(1991).
- Centi, G., Riva, A., Passarini, N., Brambilla, G., Hodnett, B. K., Delmon, B. and Ruwet, M.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2679(1990).
- Centi, G., Passarini, N., Perathoner, S. and Riva, A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1947(1992).
- Centi, G. and Perathoner, S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2945(1997).
- Yoo, K. S., Kim, S. D. and Park, S. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1786(1994).
- Nam, S. W. and Gavalas, G. R.: *Appl. Catal.*, **55**, 193(1989).
- Friedman, R. M. and Freeman, J. J.: *J. Catal.*, **55**, 10(1978).
- Hierl, R., Knozinger, H. and Urbach, H.: *J. Catal.*, **69**, 475(1981).
- Koballa, T. E. and Dudukovic, M. P.: *AIChE Symposium Series*, **73**, 199(1978).
- Kocaefe, D., Karman, D. and Steward, F. R.: *AIChE J.*, **33**, 1835(1987).