

산화구리가 담지된 실리카-알루미나 흡수제의 황화반응 속도론

유경선* · 정상문 · 김상돈†

한국과학기술원 화학공학과
(1998년 8월 11일 접수, 1998년 12월 19일 채택)

Sulfation Kinetics of CuO Loaded Silica-Alumina Sorbent

Kyung Seun Yoo*, Sang Mun Jeong and Sang Done Kim†

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

(Received 11 August 1998; accepted 19 December 1998)

요 약

열중량 분석기에서 입자크기, 기체유속, SO₂ 농도 및 반응온도를 변수로 하여 SO₂ 가스와 CuO/SiO₂-Al₂O₃ 흡수제의 탈황반응 속도론을 고찰하였다. CuO/SiO₂-Al₂O₃의 황화반응에서 담체인 SiO₂-Al₂O₃의 SO₂와의 황화반응은 무시할 만하였다. CuO/SiO₂-Al₂O₃ 흡수제의 탈황반응에 대한 반응차수는 1차로 나타났으며, 입자크기가 증가할수록 입자내의 확산저항이 증가하여 반응속도는 감소하였다. 0.1 mm의 입자크기를 갖는 흡수제의 탈황반응 전환율은 균일반응모델값과 일치하였으며 속도상수의 활성화에너지는 43.8 kJ/mol이었다. 0.3 mm 이상의 입자크기에서 실험결과는 수축핵모델의 생성물 확산속도 반응식과 일치하였으며 유효확산계수의 활성화에너지는 60 kJ/mol이었다.

Abstract—Sulfation reaction kinetics of CuO/SiO₂-Al₂O₃ sorbent with SO₂ gas have been determined with the variations of particle size, gas flow rate, SO₂ concentration and reaction temperature in a thermo-gravimetric analyzer(TGA). Reactivity of SiO₂-Al₂O₃ support with SO₂ gas is found to be negligibly small during the sulfation reaction. The order of sulfation reaction with respect to the CuO/SiO₂-Al₂O₃ sorbent is first order and the reaction rate decreases with increasing the particle size (d_p) due to the increase of the diffusion resistance. Sulfation conversion of the sorbent(d_p=0.1 mm) follows the uniform reaction model and the activation energy is found to be 43.8 kJ/mol. When the particle size increases above 0.3 mm, the overall reaction is controlled by the diffusion of SO₂ through the product layer, and the activation energy of the effective diffusivity is 60 kJ/mol.

Key words: Sulfation, Kinetics, CuO/SiO₂-Al₂O₃, Uniform Reaction Model, Shrinking Core Model

1. 서 론

화석연료의 연소에 의하여 보일러나 발전설비로부터 방출되는 SO₂와 NO_x를 저감시키기 위한 노력이 활발히 진행되어 왔으며 다양한 공정들이 개발되었다[1-5]. 이러한 배가스 처리공정의 대표적인 예는 석회석 슬러리를 이용한 습식탈황법으로 이미 여러 국가에 설치되어 운전 중에 있다. 그러나 습식탈황공정은 높은 제거효율과 공정의 안정성에도 불구하고 폐수발생과 넓은 설치면적, 그리고 고형폐기물의 발생 등으로 인하여 보다 개선된 공정개발이 요구되고 있다. 새로운 대안으로 금속산화물을 담지한 흡수제/촉매가 많은 관심의 대상이 되고 있으며, 그 중 CuO/γ-Al₂O₃ 흡수제/촉매는 우수한 SO₂/NO_x 제거능력을 보이는 것으로 알려져 있다[6-10].

CuO/γ-Al₂O₃ 흡수제의 탈황반응 특성에 대한 연구는 60년대 말부터 시작되어 지금까지 많은 결과들이 발표되었다. 초기의 연구는 담

체인 알루미나가 반응에 참여하지 않는다고 가정하여 반응속도상수와 활성화에너지를 도출하였고[11] Dassori 등[12]에 의하여 반응모델이 보고되었다. 그러나 최근에 이르러 Centi 등[13]은 산화구리의 촉매작용에 의하여 알루미나 표면이 반응에 참여한다는 사실을 확인하였고 Yoo 등[14]은 산화구리 담지량과 반응온도 조건에 따라 담체인 알루미나가 지속적으로 반응에 참여한다는 사실을 발표하였다. 이러한 결과들은 CuO/γ-Al₂O₃ 흡수제의 탈황반응 속도론 해석에 일부의 오차를 포함하게 된다는 사실을 보여주었다. 이러한 한계점을 극복하기 위하여 Centi 등[15]은 알루미나의 반응참여를 고려한 모델식을 도출하여 250-350 °C 영역의 실험결과를 효과적으로 예측하였으나 입자크기나 담지량 등과 같은 기-고 반응모델의 중요한 인자들이 고려되지 못하였으며 설정된 많은 매개변수에 대한 물리적 의미를 효과적으로 부여하지 못하였다. 최근에, Centi 등[15]에 의하여 전형적인 기-고반응 모델인 입자모델(grain model)을 이용 시도가 이루어졌다. 그러나 흡수제의 탈황전환율을 정교화하여야 하는 한계점때문에 반응온도 구간이 325-375 °C로 제한되었다. 이러한 다양한 시도에도 불구하고, 산화구리만의 탈황반응 속도론에 대한 연

† E-mail : kimsd@cais.kaist.ac.kr

*현주소 : 광운대학교 환경공학과

구는 거의 진행되지 못하였다.

DeBerry와 Sladek[16]은 순수한 산화구리의 탈황반응 활성화에너지가 300-400 °C 범위에서 113 kJ/mol임을 보고하였다. 최근에 이르러, 담체에 담지된 산화구리와 순수한 산화구리의 물리/화학적 차이점이 보고되었으며[17], Kiel 등[18]에 의하여 켈리카에 담지된 산화구리의 탈황반응과 재생반응에 대한 특성연구가 보고되었다. 산화구리가 담지된 흡수제의 탈황반응 모델을 구축하기 위해서는 담지된 산화구리의 탈황반응 속도론에 대한 해석이 중요한 인자가 되리라고 사료된다. 그러므로, 본 연구에서는 SO₂ 가스에 대한 반응성이 없는 켈리카-알루미나 담체에 담지된 산화구리의 탈황반응 속도론에 대한 고찰을 수행하고자 한다.

2. 실험

2-1. 흡수제

본 연구에 사용되는 흡수제는 3 mm 펠릿 형태의 켈리카-알루미나 (Strem Chemical)를 이용하여 제조하였다. Cu(NO₃)₂·3H₂O를 원하는 정도의 담지량이 되도록 계산하여 증류수에 녹인 후, 오븐에서 충분히 건조된 켈리카-알루미나 담체와 함께 회전 진공 증발기내 홀라스크에 넣는다. 진공상태에서 70 °C의 온도로 세팅된 홀라스크내의 수용액이 모두 증발되면 시료를 오븐에서 24시간 동안 건조한다. 건조된 흡수제를 공기분위기의 열중량 분석기에서 600 °C에서 40분간 소성시키면 3 mm 펠릿 형태의 CuO/SiO₂-Al₂O₃ 흡수제가 얻어진다. 이 흡수제를 불 밀로 분쇄한 후 체질하여 0.1-1.5 mm의 크기를 취하였다. 소성 후, energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX)를 이용하여 제조된 흡수제의 켈리카-알루미나 담체에서의 산화구리의 균일한 담지를 확인하였다. 또한, 200 °C에서 진공펌프를 이용하여 흡착된 분자를 제거한 후, BET를 사용하여 본 실험에 사용된 흡수제의 비표면적과 기공크기를 측정하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 TGA(TGDTA92 Setaram, France)를 Fig. 1에 보였다. 10⁻⁶g의 정확성을 갖는 전자식 저울을 사용하며, 독성기체가 반응영역 외로 흘러들어 가는 것을 막기 위해 15 mm의 직경을 가진 석영관을 이용하였다. 반응기체는 석영관 상단으로 주입하여 하단으로 배출되며 반응기 내부에 매달린 백금용기에 장착된 흡수제와 반응하게 된다. 열원은 외부가열 방식으로 원통형 흑연으로 만들어진 가열요소가 로 중앙에 위치하여 온도를 PID 방식으로 제어하며 순환되는 물에 의하여 냉각된다. TGA에서의 황화반응은 흡수제의 20g을 백금 용기에 장착하고 공기유량을 0.05-1 l/min으로 조절하여 반응온도(250-500 °C)까지 온도를 증가시킨다. 반응 조건에서 TGA가 안정화된 온도조건을 유지하면 유량계를 통해 SO₂ 농도를 0-15,000 ppm까지 변화시키며 황화반응을 약 3시간 동안 수행하였다. 흡수제의 황화반응 전환율은 컴퓨터에 저장된 TGA에서의 무게변화에 의해 계산값으로 결정된다.

3. 결과 및 검토

3-1. 예비 실험

Fig. 2는 0.9 l/min의 유량에서 1.5 mm 8 wt% CuO/γ-Al₂O₃와 8 wt% CuO/SiO₂-Al₂O₃ 흡수제의 시간에 따른 S/Cu 몰비를 반응온도 변화에 따라서 나타낸 것이다. Fig. 2에서 볼 수 있는 것처럼 담체로써 γ-Al₂O₃가 이용된 경우 반응초기에는 급격하게 S/Cu 몰비가 증가하였고 반응이 지속될수록 S/Cu 몰비는 완만히 증가하였다. 반응온도 400 °C까지는 담체의 일부만이 반응에 참여하며 흡수제의 S/Cu 몰비

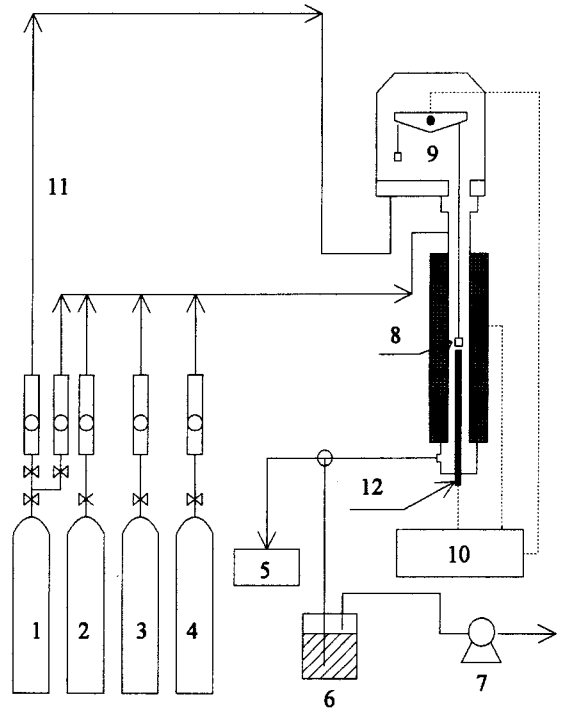


Fig. 1. Schematic diagram of thermogravimetric analyzer.

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

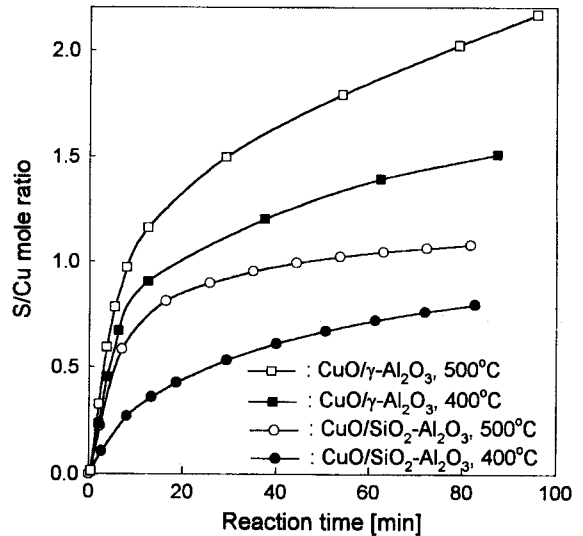


Fig. 2. S/Cu mole ratio of CuO loaded sorbent as a function of reaction time in terms of reaction temperature.

1.4 정도에서 반응이 종결되었으나 500 °C에서는 지속적으로 반응이 진행되었다. Yoo 등[13]은 이러한 CuO/γ-Al₂O₃ 흡수제의 탈황반응 특성을 구분하여 400 °C의 경우는 deep sulfation, 500 °C의 경우는 bulk sulfation이라 하였으며 담지된 산화구리의 촉매산화반응에 의하여 나타나는 현상이라고 보고하였다. 그러나 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 켈리카 알루미나(SiO₂-Al₂O₃) 담체를 이용한 경우는 400 °C

이하에서는 담체의 반응성은 나타나지 않았으며, 500 °C에서도 반응 시간이 약 1시간에 다다를 때까지 S/Cu 몰비는 1을 넘지 않게 된다. 그러나, 그 이상의 반응 시간에서는 S/Cu 몰비가 1을 넘어서게 되며 이는 담체인 켈리카-알루미나가 일부 반응에 참여한다고 사료되지만 그 정도는 알루미나를 담체로 사용하였을 경우에 비해 매우 작으며, S/Cu 몰비가 1.1을 넘지 않게 된다. 이로부터, 켈리카-알루미나를 담체로 사용하였을 경우에는 담체의 반응성은 무시할 만하다고 결론 지을 수 있다. 따라서, 담지된 산화구리만의 반응특성을 효과적으로 고찰하기 위하여 SiO₂-Al₂O₃ 담체를 이용한 탈황반응을 수행하였다.

Fig. 3은 반응온도 500 °C에서 0.4 mm CuO/SiO₂-Al₂O₃ 흡수제의 초기 탈황반응 속도를 기체유량 변화에 따라 측정하여 나타낸 결과이다. 기체유량이 50 cc/min에서 300 cc/min으로 증가하면 초기의 탈황반응 속도는 급격히 증가하고 그 이상의 기체유량에서는 일정한 반응 속도를 유지하였다. 기체유량이 증가하면 입자를 둘러싸고 있는 외부의 기체경막저항이 감소하여 물질전달속도가 증가하므로 반응 속도가 증가하게 된다[19]. 그러나 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이

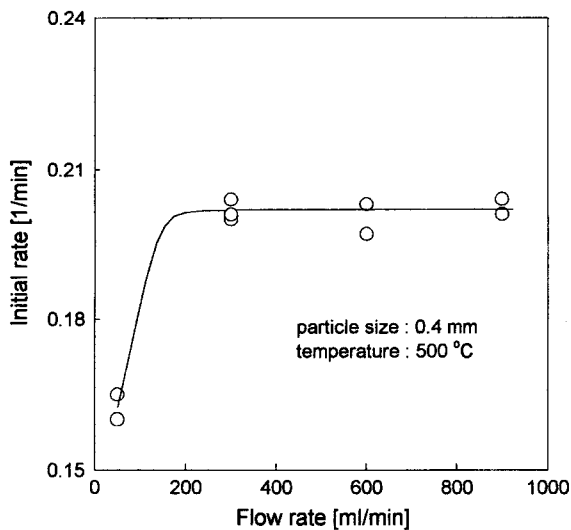


Fig. 3. Effect of gas flow rate on initial sulfation rate of 8 wt% CuO/SiO₂-Al₂O₃ sorbent at 500 °C.

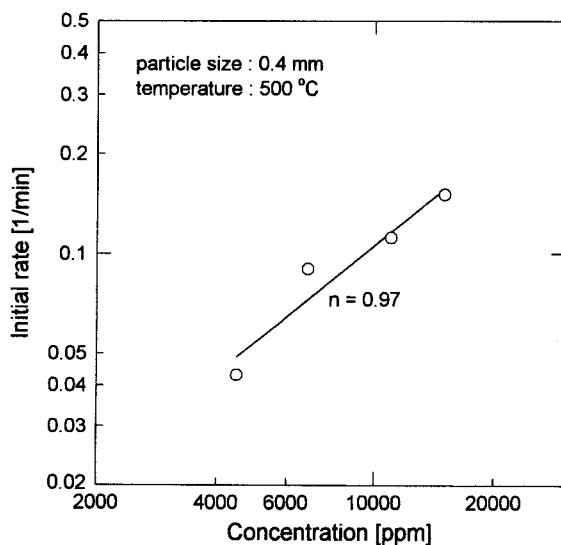


Fig. 4. Effect of SO₂ concentration on initial sulfation rate of 8 wt% CuO/SiO₂-Al₂O₃ sorbent at 500 °C.

높은 기체유량에서는 기체유량이 더 이상 증가하더라도 반응 속도가 일정하게 유지되는 구간이 존재하게 된다. 이것은 총괄반응 속도가 입자 외부에서의 물질전달속도보다 입자내부의 기공확산속도나 화학반응 속도에 의하여 결정되기 때문이다. 그러므로 Fig. 3의 결과는 기체유량 300 cc/min까지는 기체경막에서의 물질전달속도가 전체반응의 율속단계임을 보여주고 있다.

반응 속도는 아래의 반응식 (1)에서와 같이 주입되는 SO₂ 농도의 m 승과 O₂ 농도의 n 승에 비례하며 반응 속도상수 k에 비례하게 된다.

$$R_s = k_R C_{SO_2}^m C_{O_2}^n (1 - X_B) \quad (1)$$

O₂ 농도는 0.6 % 이상에서 0차입이 보고되었으며[18, 20], 본 실험의 경우 운반기체로 공기를 이용하였다. SO₂ 농도변화에 따라 흡수제의 탈황반응을 수행하고 초기 반응 속도의 변화를 SO₂ 주입농도 변화에 따라 로그-로그 플롯(log-log plot)한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. SO₂ 농도가 증가할수록 흡수제의 반응 속도는 선형적으로 증가하여 m 값은 0.97이 되었고 다른 연구자들[6, 15, 18]의 결과와 잘 일치하였다.

Fig. 5는 입자크기 변화에 따라 CuO/SiO₂-Al₂O₃ 흡수제의 탈황반응을 수행하고 초기의 반응 속도를 입자크기 변화에 따라 나타낸 결과이다. 흡수제의 입자크기가 증가할수록 반응 속도는 완만히 감소하였다. Centi 등[20]의 결과도 입자크기가 증가할수록 반응 속도는 완만히 감소하였으며 낮은 반응온도로 인하여 본 실험결과보다는 낮은 초기속도를 나타내었다. 산화구리가 담지된 흡수제의 경우 생성된 황산동(CuSO₄)의 몰당 부피는 담지된 산화구리(CuO)보다 3.6 배 증가하게 된다. 따라서, 흡수제내의 반응 표면은 탈황반응 시간이 증가함에 따라 황산동이 생성되어 평균 기공크기는 점차 감소하게 된다. 탈황반응이 더욱 증가하게 되면 이렇게 생성된 황산동에 의한 미세 기공의 막힘 현상이 발생하게 된다[7]. 그러므로 입자크기가 증가할수록 화학반응 율속단계로부터 확산율속단계로 전환되며 전체 반응 속도는 입자내부에서의 확산속도에 의하여 결정되게 된다.

3-2. 균일반응모델(Uniform Reaction Model)

기체와 고체의 반응은 다양한 형태로 진행되며 그에 따른 많은 기고 반응모델들이 제시되었다. 균일반응모델의 경우는 기공을 통한 확산이 방해받지 않으며 화학반응이 입자의 내부표면에서 고르게 진행되는 경우에 적용되며[21] 아래의 반응식에 의하여 표현된다.

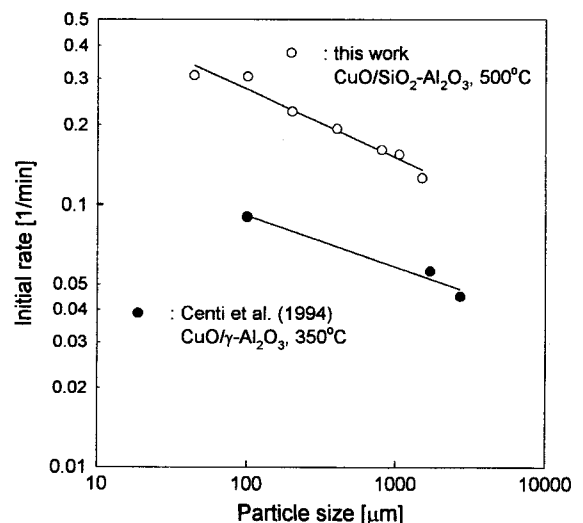


Fig. 5. Effect of particle size of CuO loaded sorbent on initial sulfation rate.

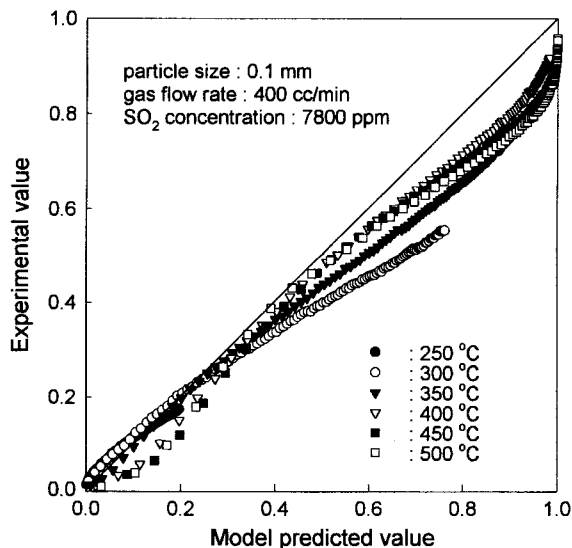


Fig. 6. Comparison of experimental value with model predicted value (uniform reaction model).

$$\frac{dX_B}{dt} = k_R C_A (1 - X_B) \quad (2)$$

$$\ln(1 - X_B) = -k_R C_A t \quad (3)$$

그러므로 시간에 따른 탈황반응 전환율 결과와 반응식 (3)을 이용하여 반로그 플롯(semi-log plot)을 하게 되면 균일반응모델을 이용한 반응 속도 상수를 구할 수 있다. Fig. 6은 균일반응모델을 이용하여 반응 속도 상수값을 구하고 모델 예측치를 계산하여 실험결과와 비교한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 낮은 전환율에서는 모델값과 유사하였으나 전환율이 0.5 이상으로 증가하게 되면 실험치는 모델치보다 낮은 값을 나타내었다. 이것은 0.1 mm의 작은 입자크기를 이용하여도 탈황반응이 진행됨에 따라, 생성된 CuSO₄의 부피 팽창으로 인하여 기상의 SO₂ 가스의 확산이 방해됨을 의미한다. 그러므로 초기에는 흡수제 내부의 전체표면에서 탈황반응이 진행되지만 전환율이 증가하여 표면에 담지된 CuO의 CuSO₄로의 전환이 일어나게 되면 균일반응모델의 예측값과는 다른 결과를 나타내게 된다.

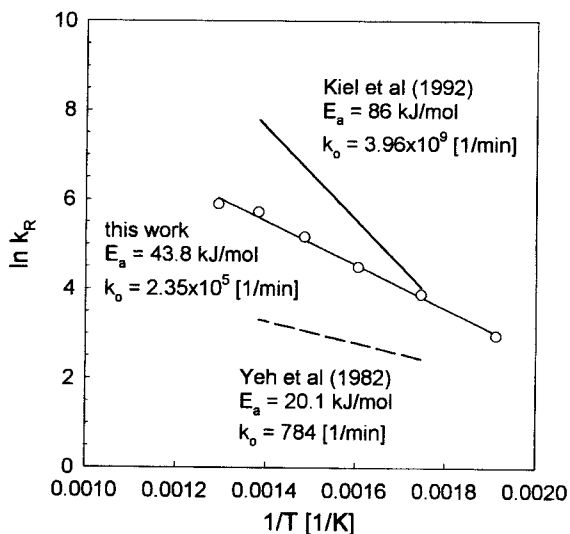


Fig. 7. Arrhenius plots of reaction rate constant for the sulfation of 8 wt% CuO/SiO₂-Al₂O₃ sorbent.

균일반응모델이 적용될 수 있는 구간에서 시간에 따른 탈황반응 전환율을 이용하여 반응 속도 상수를 구하고 활성화에너지를 계산하여 Fig. 7에 나타내었다. 반응온도가 증가할수록 반응 속도 상수는 증가하였으며 계산된 활성화에너지는 43.8 kJ/mol이었다. 이 값은 알루미늄 담체에 산화구리를 담지하여 탈황반응을 수행한 Yeh 등 [11]의 결과보다 2배가량 높았으며 셀리카를 담체로 이용한 Kiel 등 [18]의 결과보다는 2배가량 낮은 값을 보이고 있다. 순수한 산화구리 분말의 탈황반응시 활성화에너지는 110 kJ/mol임을 고려할 때 산화구리가 셀리카 담체에 담지되는 경우 비교적 순수한 산화구리와 유사한 특성을 갖게 되어 활성화에너지가 커지게 되어 알루미늄 담체에 담지되는 경우 산화구리와는 다소 다른 표면 스피넬 구조를 갖게 되어 [17] 활성화에너지의 감소가 나타나게 되는 것으로 사료된다.

Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 충돌인자의 값 역시 Yeh 등 [11]의 결과보다는 다소 큰 값을 보였으며 Kiel 등 [18]의 결과보다는 매우 낮은 값을 나타내었다. Chung 등 [22]은 이러한 충돌인자의 차이는 담지농도와 입자의 영역에 따라 차이를 보이게 되며, 이는 담체의 비표면적 및 평균기공크기 등의 물리적인 특성에 의해 크게 영향을 보인다고 하였다. 따라서, 본 연구에서의 담체에 따른 충돌인자의 차이는 담지량 및 각 담체가 가지고 있는 물리적인 특성의 차이에 의해 야기된다고 볼 수 있다.

3-3. 수축핵 모델(Shrinking Core Model)

고체 입자가 다공성이 아니며 반응 속도가 빠른 경우 화학반응은 입자의 표면에서 내부로 진행되며 수축핵 모델로 해석될 수 있다. 그러나 다공성 고체 입자의 경우도 반응 속도가 확산속도보다 매우 빠르게 되면 고체입자의 반응은 수축핵 모델을 따르게 된다 [23]. 수축핵 모델의 경우 확산속도의 영향을 받지 않는 화학반응 유효속단계의 경우 반응식 (4)에 의하여 표현되며 반응생성물의 형성으로 확산이 방해받으며 화학반응이 진행되는 반응생성물 확산속도 영역의 경우는 반응식 (5)와 같이 표현된다.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (4)$$

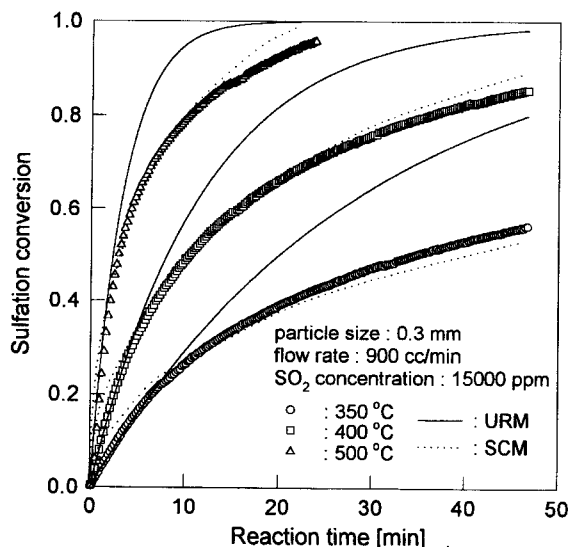


Fig. 8. Sulfation conversion of 8 wt% CuO/SiO₂-Al₂O₃ sorbent as a function of reaction time in terms of reaction temperature. Comparison of experimental data with model predictions; solid line: uniform reaction model(URM), dotted line: shrinking core model (SRM).

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \times (1 - X_B)^{2/3} + 2 \times (1 - X_B) \quad (5)$$

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6D_e C_A} \quad (6)$$

반응온도를 변화시키며 0.3 mm 흡수제를 900 cc/min의 유량에서 탈황반응을 수행하고 반응시간에 따른 탈황반응 전환율의 변화를 모델값과 함께 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 반응온도가 증가할수록 흡수제의 탈황반응 전환율은 급격하게 증가하였으며 높은 전환율에서는 균일반응모델을 이용한 계산값이 실험값보다 높게 나타났다. 그러나 수축핵 모델의 확산저항 율속단계를 적용한 반응식 (5)의 경우 계산값과 실험값이 잘 일치하였다. 이러한 결과는 입자크기가 0.3 mm 이상으로 증가하면 반응이 진행될수록 CuO/SiO₂-Al₂O₃ 흡수제의 율속단계가 화학반응 율속단계에서 확산저항 율속단계로 전환되기 때문이라고 사료된다.

Fig. 9는 입자크기 1.5 mm인 흡수제를 이용하여 반응온도 변화에 따른 탈황반응을 수행하고 그 결과를 반응식 (5)와 비교한 것이다. 낮

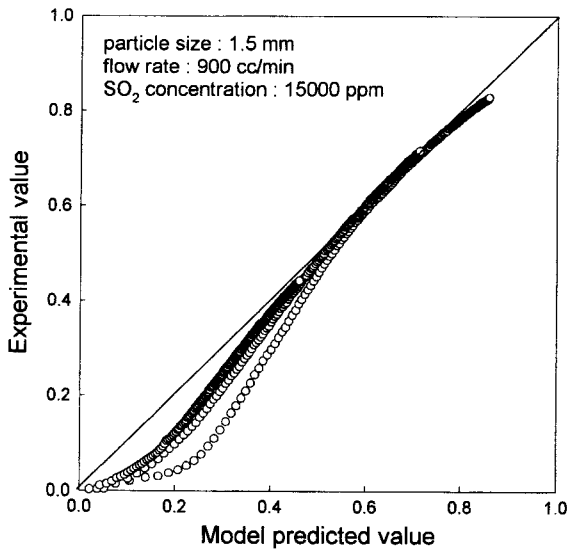


Fig. 9. Comparison of experimental value with model predicted value (uniform reaction model).

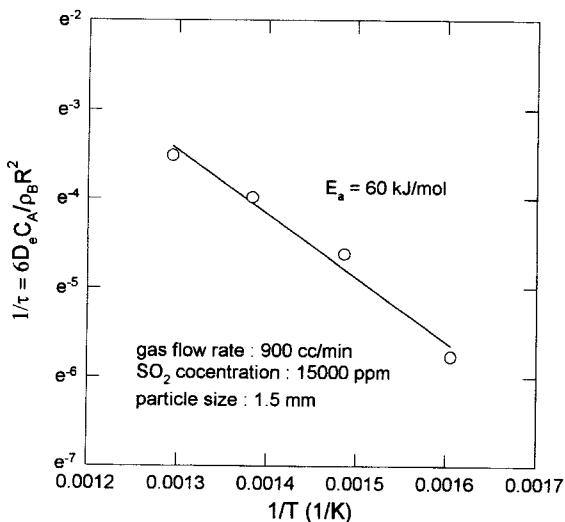


Fig. 10. Arrhenius plots of product layer diffusivity for the sulfation of 8 wt% CuO/SiO₂-Al₂O₃ sorbent.

은 전환율에서는 모델값이 보다 낮은 결과를 주었으며 높은 전환율에서는 모델값과 실험값이 잘 일치하였다. 이러한 원인은 초기의 탈황반응에서는 생성물에 의한 확산저항의 영향이 화학반응 저항보다 작았기 때문이라고 사료된다.

흡수제의 전체 반응 속도가 SO₂ 가스의 확산에 의하여 반응이 지배되면 전체의 반응 속도는 확산속도와 일치하게 된다. 따라서 1.5 mm 입자의 시간에 따른 탈황반응 전환율 결과를 반응식 (5)에 적용하여 SO₂ 가스의 흡수제내 확산계수와 활성화에너지를 구한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 SO₂ 가스에 대한 활성화에너지는 60 kJ/mol이었다.

4. 결 론

- (1) 흡수제의 탈황반응에서 가스유량이 300 cc/min 이상이 되면 입자외부의 가스경막저항의 영향을 받지 않는다.
- (2) CuO/SiO₂-Al₂O₃ 흡수제의 SO₂ 가스에 대한 반응차수는 1차이다.
- (3) CuO/SiO₂-Al₂O₃ 흡수제의 화학반응 활성화에너지는 43.8 kJ/mol이다.
- (4) 입자크기가 0.3 mm 이상으로 증가하면 흡수제의 탈황반응은 화학반응 율속단계에서 확산속도 율속 단계로 전환되며 수축핵 모델의 반응생성물 확산 율속반응식을 이용한 계산식과 잘 일치하였다.
- (5) 확산속도 율속단계에서 측정된 CuO/SiO₂-Al₂O₃ 흡수제의 활성화에너지는 60 kJ/mol이다.

사용기호

- C_i : concentration of i species [mol m^{-3}]
 d_p : particle size [mm]
 D_e : effective diffusivity of gas through the product blanket [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
 k_R : reaction rate constant [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$]
 m, n : reaction order [-]
 R : radius of particle [m]
 r_c : radius of unreacted core of reactant solid [m]
 R_s : reaction rate [min^{-1}]
 t : time [min]
 X_B : conversion of solid reactant [-]

그리스 문자

- ρ_B : molar density of solid [mol m^{-3}]
 τ : time for complete conversion of a fresh particle [min]

감 사

본 연구에 연구비를 지원해 준 산업자원부에 감사드립니다.

참고문헌

1. Dautzenberg, F. M., Nader, J. E. and van Ginneken, A. J. J.: *Chem. Eng. Prog.*, **67**, 86(1971).
2. Lim, Y. I., Yoo, K. S., Jeong, S. M., Lee, J. B., Choi, B. S. and Kim, S. D.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 116(1997).
3. Yeh, J. T., Demisky, R. J., Strakey, J. P. and Joubert, J. I.: *Environmental Progress*, **4**, 223(1985).
4. Yoo, K. S., Chu, K. J., Gong, S. Y., Hwang, K. S. and Kim, K. T.: *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **19**, 447

- (1997).
5. Chu, K. J., Yoo, K. S. and Kim, K. T.: *Materials Research Bulletin*, **32**, 197(1997).
 6. Centi, G., Riva, A., Passarini, N., Brambilla, G., Hodnett, B. K., Delmon, B. and Ruwet, M.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2679(1990).
 7. Yoo, K. S., Jeong, S. M., Kim, S. D. and Park, S. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1543(1996).
 8. Jeong, S. M., Yoo, K. S. and Kim, S. D.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 83(1997).
 9. Harriot, P. and Markussen, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 373 (1992).
 10. Jeong, S. M. and Kim, S. D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 5425 (1997).
 11. Yeh, J. T., Drummond, C. J. and Joubert, J. I.: *Environmental Progress*, **6**, 44(1987).
 12. Dassori, C. G., Tierney, J. W. and Shah, Y. T.: *AIChE J.*, **34**, 1878 (1998).
 13. Centi, G., Passarini, N., Perathoner, S. and Riva, A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1947(1992).
 14. Yoo, K. S., Kim, S. D. and Park, S. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1786(1994).
 15. Centi, G., Passarini, N., Perathoner, S. and Riva, A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1956(1992).
 16. DeBerry, D. W. and Sladek, K. J.: *Can. J. Chem. Eng.*, **49**, 781 (1971).
 17. Strohmeier, B. R., Leyden, D. E., Field, R. S. and Hercules, D. M.: *J. Catal.*, **94**, 514(1985).
 18. Kiel, J. H., Prins, W. and van Swaaij, W. P. M.: *Appl. Catal. B: Environ.*, **1**, 41(1992).
 19. Ranz, W. E. and Marshall, W. R.: *Chem. Eng. Progr.*, **48**, 1415 (1952).
 20. Centi, G., Passarini, N., Perathoner, S. and Riva, A.: "Environmental Catalysis", ACS Symposium Series 552, Washington DC, 233 (1994).
 21. Fung, D. P. C. and Kim, S. D.: *Korean J. Chem. Eng.*, **7**, 109(1990).
 22. Chung, S. H., Kim, D. C., Cho, C. H. and Park, C. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 184(1990).
 23. Ishida, M. and Wen, C. Y.: *AIChE J.*, **14**, 311(1968).