

## 촉매를 담지한 코디어라이트 필터의 VOC 제거 특성에 관한 연구

정경원\* · 김용남 · 박정현 · 최범진\* · 조을훈\*\* · 이희수\*\*  
연세대학교 세라믹공학과, \*인하대학교 세라믹공학과, \*\* 산업기술시험원 재료평가팀  
(2001. 9. 17 접수)

### A Study on the Characteristics of VOC Removal by Cordierite Filter Loaded with Catalyst

Kyung-Won Chung\*, Yong-Nam Kim, Jeong-Hyun Park, Beom-Jin Choi\*,  
Eul-Hoon Cho\*\* and Hee-Soo Lee\*\*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

\*Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon, 402-823, Korea

\*\*Material Testing Team, Korea Testing Laboratory, Seoul, 152-053, Korea

(Received Sep. 17, 2001)

**요 약** : 평균입경이 200  $\mu\text{m}$ 인 코디어라이트 분말로 다공성 필터를 제조한 후, 진공침투법으로 Pt, Pd, Cu, Co, La,  $\text{V}_2\text{O}_5$  촉매를 담지시켰다. VOC의 일종인 톨루엔을 촉매담지 세라믹필터에 통과시키며 촉매산화시킴으로서 톨루엔에 대한 촉매들의 활성에 대하여 고찰하였다. 제조된 다공성 필터의 겉보기 기공률은 62%였고, 압축강도는 약 10 MPa이었으며, 5 cm/sec 유속에서의 차압은 15 mmHg였다. 촉매를 필터에 담지시키면 기공률은 감소하고, 차압과 압축강도는 증가하였다. 필터에 담지된 촉매들 중에서 Pt 촉매의 활성이 가장 높았고, 250  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 90% 이상의 톨루엔을 제거시킬 수 있었다. 250  $^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서는 Pt 촉매 담지량이 톨루엔의 전환율에 영향을 미쳤지만, 그 이상의 온도에서는 Pt 촉매 담지량의 차이에 의한 영향은 나타나지 않았다.

**Abstract** : After porous filters were manufactured using cordierite powder whose mean particle size was 200  $\mu\text{m}$ , they were loaded with catalysts such as Pt, Pd, Cu, Co, La,  $\text{V}_2\text{O}_5$  by vacuum impregnation method. And we investigated the activity of catalysts used for catalytic oxidation of VOC by passing toluene through catalyst-loaded filters. The porous filters had the apparent porosity of 62%, the compressive strength of about 10 MPa and the pressure drop of 15 mmHg at the face velocity of 5 cm/sec. The loading of catalyst decreased the porosity of the filters and increased the pressure drop and the compressive strength of them. Among the catalysts, Pt had the highest activity for catalytic oxidation and could remove more than 90% of toluene at 250  $^{\circ}\text{C}$ . Below 250  $^{\circ}\text{C}$  the content of Pt catalyst had an influence on the conversion of toluene but didn't show any influence above 250  $^{\circ}\text{C}$ .

**Key words** : cordierite porous filter, catalytic oxidation, porosity, pressure drop, compressive strength, Pt, toluene conversion, activity

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)31-498-0908, Fax : +82+(0)31-498-2902

E-mail : kwchung@daejoo.co.kr

## 1. 서 론

VOC(volatile organic compound)를 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>의 형태로 분해시키는 기술을 VOC 저감기술이라 한다. VOC 저감기술에는 고온에서 연소시키는 열소각법, 촉매를 이용하여 저온에서 연소시키는 촉매산화법, 다공성 황산화탄소 등의 흡착제를 사용하는 흡착법 등이 있다.<sup>1,3</sup> 그리고 TiO<sub>2</sub>를 광촉매로 사용하는 VOC 제거 기술에 대한 연구<sup>4</sup>와 air stripping 및 촉매산화를 연결하여 VOC를 제거하려는 연구들<sup>5</sup>도 있었다. 여러 가지 방법들 중 촉매산화법은 낮은 온도에서 VOC를 제거할 수 있기 때문에 연료비를 크게 절감시킬 수 있다. 그리고 시스템 자체를 단순화시키고 소형화할 수 있다.<sup>6</sup> 이런 장점들 때문에 촉매산화법에 대한 관심이 집중되고 있으며, 많은 연구들이 진행되어 왔다.

촉매산화법에 사용되는 촉매로는 Pt, Pd, Rh 등의 귀금속류와 Cu, Cr, Fe, Co 등의 전이금속류가 있다.<sup>7</sup> 기존의 연구에서는 분말상, 섬유상 허니컴 등의 담체 표면에 촉매를 담지시켜서 VOC 제거에 이용하였다. 분말상, 섬유상 허니컴 등의 담체를 사용한 것은 비표면적이 크기 때문에 VOC와의 접촉면적을 증가시킴으로써 제거효율을 높이기 위해서이다. 그리고 담체용 재료로는 실리카, 유리비드, γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 제올라이트, 벤토나이트 등이 사용되어 왔다.<sup>8,9</sup>

본 연구에서는 기존의 연구들과는 달리 촉매담체로서 펠릿 형태의 다공성 필터를 사용하였다. 촉매담체로 기공 특성이 제어된 다공성 필터를 이용했던 연구는 전무하였다. 다공성 필터의 재료로는 촉매산화용 담체로 적용된 바가 없었던 코디어라이트를 사용하였다. 본 연구는 선행되었던 연구를 통하여 얻은 최적의 조건으로 코디어라이트 다공성 필터를 제조한 후, 이 필터의 내부기공 및 표면에 촉매를 담지시켰다. 촉매로는 Pt, Pd, Cu, Co, La의 금속뿐만 아니라 산화물인 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>도 사용하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 다공성 세라믹 담체의 제조

평균입경이 200 μm인 코디어라이트 분말을 사용하여 다공성 필터를 제조하였다. 코디어라이트 분말에 대하여 30 wt%의 흑연, 30 wt%의 물, 10 wt%의 결합제, 4 wt%의 가소제 및 6 wt%의 윤활제를 가하여 도

련한 후, 항온항습기 내에서 24시간 동안 숙성시켰다. 숙성된 반죽을 직경이 25 mm인 디스크형 몰드를 사용하여 200 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축가압성형하였다. 성형체를 상온에서 48시간 100 °C의 건조기 내에서 24시간 동안 건조시킨 후 1420 °C의 온도에서 1시간 동안 소성하였다.

### 2.2 촉매의 담지

금속 촉매를 담지시키기 위하여 원하는 금속이온이 포함된 질산염을 증류수에 용해시켰다. 사용한 질산염들은 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Daejung Chemicals & Metals Co. Ltd.), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Daejung Chemicals & Metals Co. Ltd.), La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Yakuri Pure Chemicals Co. Ltd.), Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Aldrich Chem. Co.)이었고, Pt는 질산염을 사용하지 않고 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>(Daejung Fine Chem. Co.)을 사용하였다. Pt 수용액과 Pd 수용액을 제외한 나머지 용액들의 농도는 10 wt%였고, Pt와 Pd의 경우에는 0.5 wt%와 1.0 wt%의 용액을 사용하였다. 금속염이 용해된 수용액 속에 코디어라이트 다공성 필터를 담그고 1시간 동안 진공함침시킨 후, 상대습도가 60%이고 온도가 60 °C인 항온항습기 내에서 24시간 동안 건조시켰다. 완전히 건조된 시편을 550 °C에서 5시간 동안 열처리하였는데, 이때 수소가 포함된 혼합기체를 흘려주면서 원하는 금속상의 촉매가 되도록 환원시켰다. 혼합기체는 질소와 수소를 7 : 3의 부피비로 혼합하였고, 100 ml/min의 속도로 흘려주었다.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매를 담지시키기 위하여 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>(Junsei Chem. Co.)을 증류수에 용해시켜 30 wt% 농도의 수용액을 제조하였다. 수용액에 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>의 용해도를 높이기 위하여 oxalic acid(Duksan Pure Chem. Co.)를 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 용해량의 2배만큼 첨가하였다. 금속염 수용액 속에 코디어라이트 다공체를 담그고, 진공함침법으로 30분 동안 다공체 내부로 금속염 수용액을 침투시켰다. 금속염 수용액으로 코팅된 다공체를 온도 60 °C, 상대습도 60%인 항온항습기 내에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조가 완료된 시편을 700 °C에서 1시간 동안 열처리하여 최종적으로 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>상을 생성시켰다.

### 2.3 특성평가

코디어라이트 분말을 이용하여 제조한 다공성 필터의 물성을 파악하기 위하여 기공률, 압축강도, 차압을 측정하였고, 미세구조 변화를 살펴보기 위하여 SEM을

사용하였다. 겔보기 기공률은 아르키메데스법을 사용하여 측정하였고, 압축강도 측정시 load speed는 10 mm/min으로 하였다.

VOC 제거효율을 측정하기 위하여 quartz tube 내에 촉매가 담지된 필터를 quartz wool 을 사용하여 고정시켰다. VOC로는 CARLO ERBA사의 톨루엔을 사용하였고, 액체정량펌프를 이용하여 2470 mg/m<sup>3</sup>의 농도로 공급하였다. 반응기를 tube furnace 내에 설치하여 온도를 100~400 °C 사이에서 변화시키면서 온도에 따른 유입·유출농도를 측정하여 전환을 변화곡선, 즉 light-off curve(S-shape curve)로 나타내었다. 반응물의 전환율은 아래의 식으로부터 계산하였다.

$$\% \text{ Conversion of reactant} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

여기서 C<sub>0</sub> 및 C는 반응물의 필터 통과 전 유입 농도와 필터 통과 후 미반응물 농도이다. 본 연구에서 사용한 촉매산화 실험장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

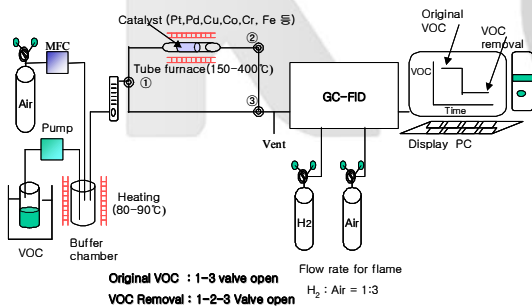


Fig. 1. Schematic diagram of the system for the analysis of VOC (toluene) removal efficiency.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 다공성 코디어라이트 필터의 촉매담지 전후의 특성 변화

기공률 측정 결과 흑연을 첨가하지 않은 다공성 필터의 기공률은 59%였고, 30 wt%의 흑연이 첨가된 필터는 62%였다. 흑연은 산화시 CO, CO<sub>2</sub> 기체를 발생 시킴으로서 시편 내의 기공률을 높이는 역할을 하게 되는데, 본 연구에서는 30 wt% 흑연 첨가에 의하여 3% 밖에 기공률을 높이지 못하였다. 이외는 달리

Yang의 연구<sup>10</sup>에서는 흑연 첨가가 코디어라이트 소결체의 기공률을 크게 증가시키는 역할을 나타내었다. 본 연구에서 흑연 첨가에 의하여 기공률이 크게 증가하지 못한 이유는 출발입자로 사용한 코디어라이트 분말이 200 μm로서 매우 조대하기 때문이라고 생각된다. 출발입자가 조대하여 흑연을 첨가하지 않더라도 기공률이 매우 높기 때문에 흑연의 첨가에 의하여 기공률이 크게 증가하지 않은 것이다. 30 wt%의 흑연 첨가가 기공률을 크게 증가시키지는 않았지만, 압축강도를 높여주는 또 다른 효과가 있었다. 흑연이 첨가되지 않은 시편의 압축강도는 약 5 MPa이었지만, 30 wt%의 흑연을 첨가한 시편의 압축강도는 약 10 MPa로 두 배 정도 증가하였다. 일반적으로 소결체의 강도는 기공률이 증가할수록 낮아지지만 본 실험에서 이와는 반대의 결과를 얻게 된 것은 열처리 후의 흑연 잔유물 때문이라고 생각된다. 발포제로 사용한 흑연 분말만을 1420 °C에서 산화시켰더니 84 wt%의 중량 감소가 발생하였다. 그리고 나머지 16 wt%의 잔유물을 XRF로 분석한 결과, 55 wt% SiO<sub>2</sub>, 26 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6.2 wt% K<sub>2</sub>O, 5.57 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.13 wt% CaO가 함유되어 있었다. 이 성분들이 열처리시 일종의 소결제로 작용함으로써 코디어라이트 입자들간의 결합력을 증진시킨 것으로 판단된다.

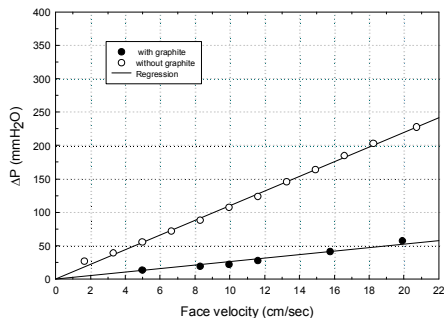


Fig. 2. Pressure drop of cordierite filters without graphite and with graphite.

다공성 필터의 중요한 특성 중의 하나인 차압의 변화를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 차압이 높아지면 역류를 유발하여 효율이 낮아지는 원인이 되므로 차압을 낮추는 것이 바람직하다. Fig. 2를 보면 30 wt% 흑연이 첨가된 시편이 첨가되지 않은 시편과 비교하여

동일한 유속에서 차압이 절반 이하로 낮다는 것을 확인할 수 있다. 이것은 발포제로서 첨가된 흑연이 기공률 자체도 높여주지만, 기공들의 연결성 또한 향상시키기 때문이다. 특히 5 cm/sec의 유속에서 15 mmHg의 낮은 차압을 나타내었다.

코디에라이트 필터 내부에 촉매를 담지시킨 후, 물성들에 대하여 약간의 변화가 발생하였다. 담지시킨 촉매에 따른 물성변화를 Table 1과 Fig. 3에 나타내었다. 압축강도와 차압은 담지 전과 비교하여 약간씩 증가하는 경향을 나타내었고, 기공률은 6~8% 정도 감소하였다. 이것은 담체 내부에 담지된 촉매 입자들이 코디에라이트 입자표면에 분포하면서 담체 내부의 미세기공들을 막았기 때문이다. 기공들 중 일부가 막히거나 기공 크기가 감소함으로써 기공률이 감소하고, 유체의 흐름이 방해를 받아 차압이 증가하였지만, 압축강도는 오히려 증가하게 된 것이다. 동일한 물성에 대하여 촉매별로 약간씩 차이가 발생하게 된 것은 촉매의 종류에 따라 입자크기, 입자형상, 담지량 등에 차이가 있기 때문이라고 생각된다.

Table 1. Apparent porosity and compressive strength of various catalyst-loaded cordierite filters

	Not-loaded cordierite filter	Pt	Pd	La	Cu	Co	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Apparent porosity (%)	60	54	54	54	52	53	52
Compressive strength (MPa)	10	11	11	11	12	11	11

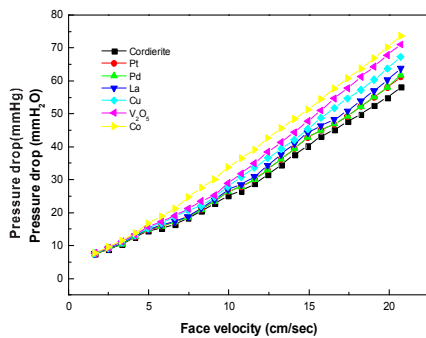


Fig. 3. Change of pressure drop of cordierite filters after catalyst-loading.

촉매를 담지시키지 않은 코디에라이트 담체의 미세

구조와 담체에 담지된 촉매입자들의 형상을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 (b)와 (c)를 보면 Pt와 Pd 입자가 커다란 코디에라이트 입자 위에 독립된 입자상태로 분포하는 것을 알 수 있다. Pt 입자들은 수백 nm 정도의 크기이지만 Pd 입자들은 수 μm 정도로 Pt에 비하여 훨씬 크다는 것을 확인할 수 있다. 그리고 Fig. 4(d)에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 입자들은 각진 형상이거나 침상으로 분포하고 있다. Fig. 4의 (e)~(g)를 살펴보면 Cu, Co, La는 Pt와 Pd처럼 독립된 입자상태로 존재하고 있다 Cu가 다른 금속 촉매들과 비교하여 가장 균일하게 분포하고 있다.

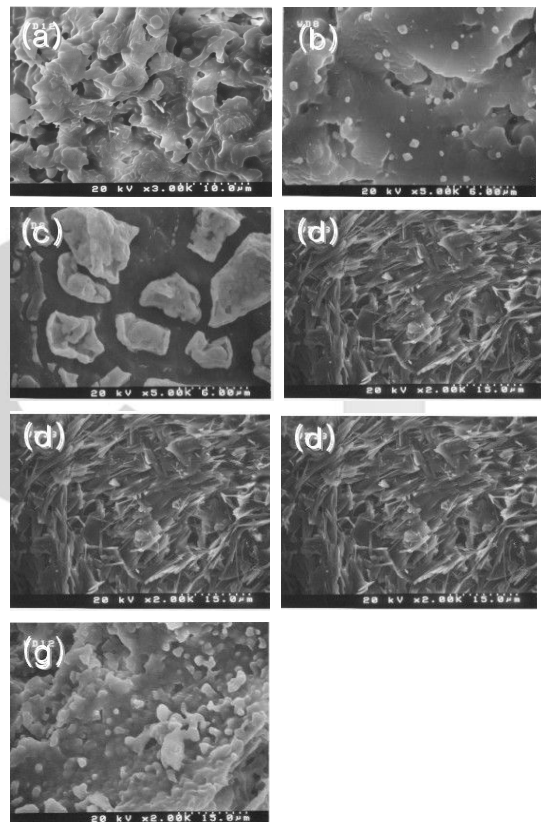


Fig. 4. Microstructures of catalyst-loaded cordierite filters (a) porous cordierite (b) Pt (c) Pd (d) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (continued) (e) Cu (f) Co (g) La.

Fig. 5는 코디에라이트 필터 내에 담지된 Cu 전구체가 환원분위기에서 열처리된 후 금속상으로 존재하는지를 확인해보기 위하여 XRD 분석을 한 결과이다. 2시간 동안 열처리한 Cu 전구체는 금속상 이외에 다

량의 산화물이 존재하고 있음을 알 수 있다. 그러나 5 시간 동안 열처리한 경우에는 산화물 피크는 거의 나타나지 않았고, 거의 완전히 금속상의 Cu 로 환원되었음을 확인할 수 있었다.

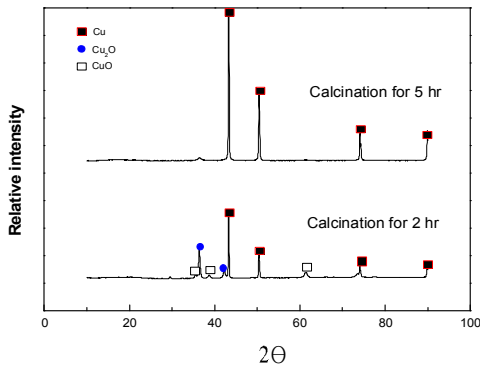
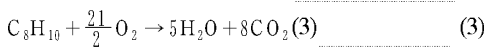
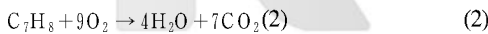


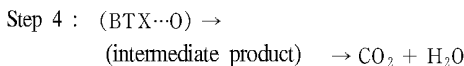
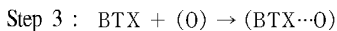
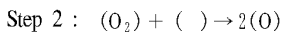
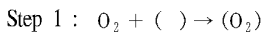
Fig. 5. XRD patterns of Cu catalyst heat-treated in reduction atmosphere(70% N2 + 30% H2)at 550 °C

### 3.2 촉매담지 다공성 필터의 VOC 제거 특성

VOC의 일종인 benzene, toluene, o-xylene의 완전산화 반응식은 다음과 같다.



VOC의 촉매산화 반응기구에 대한 이론은 명확히 정립되어 있지 않지만, 탄화수소계 화합물들의 산화는 일반적으로 Mars-van Krevelen 기구인 표면산화-환원 반응에 의하여 일어난다고 알려져 있다.<sup>11</sup> Mars-van Krevelen에 의한 BTX(benzene, toluene, o-xylene)의 반응기구는 다음과 같다.



기존의 연구들<sup>7,12</sup>에 의하면 촉매산화의 반응속도는 반응온도 및 촉매의 종류에 크게 영향을 받으며, 특히

산소공급이 충분한 경우 VOC의 농도에도 큰 영향을 받는다고 알려져 있다. 본 연구에서도 촉매의 종류에 따라 톨루엔의 전환율이 크게 차이가 난다는 것을 확인할 수 있었다. 다공성 필터에 담지된 촉매의 종류와 온도에 따른 전환율의 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

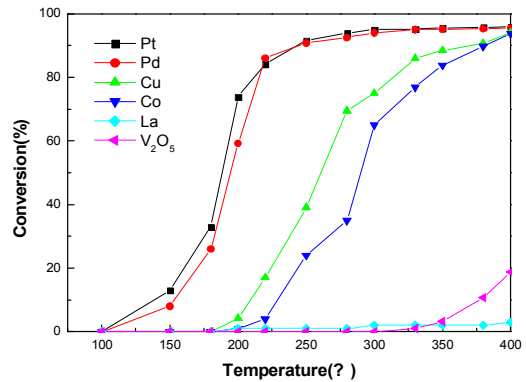


Fig. 6. Influence of catalyst and temperature on toluene conversion of catalyst-loaded cordierite filters (GHSV = 16,000 h<sup>-1</sup>, 2470 mg/m<sup>3</sup> toluene).

100~400 °C에서의 톨루엔 전환율을 측정해 본 결과, 귀금속인 Pt를 촉매로 담지시킨 필터의 전환율이 전 온도범위에서 가장 높았다. 톨루엔의 전환율이 50%가 되는 온도인 T<sub>50</sub>은 175~200 °C 사이의 온도였고, 90%가 되는 온도인 T<sub>90</sub>은 약 250 °C였다. 이 연구 결과는 초임계 이산화탄소 내에서 0.5% Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용하여 BTX를 제거한 Lee<sup>12</sup> 등의 연구결과에 비하여 훨씬 우수하였다. Lee 등의 연구결과에서는 톨루엔에 대한 최대 전환율이 350 °C, 2060 mg/m<sup>3</sup>의 조건에서 66.3%에 불과하였다. 희토류 금속인 Pd은 Pt보다 전환율이 약간 낮았지만, 200 °C보다 높은 온도에서는 Pt 촉매에 의한 전환율과 차이가 거의 없었다. T<sub>50</sub>은 Pt의 경우보다 약간 높았지만, T<sub>90</sub>은 거의 같은 온도였다. 그러나 같은 종류의 희토류 금속인 La는 측정 온도범위에서 톨루엔에 대한 활성이 거의 없으므로 전환율이 매우 낮았다. 산화물 상태로 담지시킨 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매도 톨루엔에 대한 활성이 매우 낮았다. 350 °C 이상의 온도에서 전환율이 서서히 증가하기 시작하였고, T<sub>50</sub> 및 T<sub>90</sub>이 400 °C보다 높기 때문에 촉매산화법에 이용할 수 없다고 판단된다. 전이금속인 Cu와 Co은 본 실험에서 중간적인 전환율은 나타내었다. 동일한

온도에서 Cu에 의한 전환율이 Co에 의한 것보다 높았다.  $T_{90}$ 은 두 가지 금속 모두에 대하여 380 °C 이상이었고, 이것은 Pt와 Pd에 비하여 100 °C 이상 높은 온도이다. 위의 결과로부터 동일 온도에서의 촉매 활성 순서는 Pt > Pd > Cu > Co >  $V_2O_5$  > La 임을 알 수 있었고, 이런 경향성은 다른 연구자들의 결과<sup>7</sup>와 유사하였다.

100~200 °C 사이의 온도에서 장시간 유지시 전환율이 낮아지는 결과를 나타내었다. 이것은 톨루엔의 분해 생성물인  $H_2O$ 가 필터로부터 제거되지 않고 촉매의 표면에 잔류하면서 촉매산화반응을 방해하기 때문이라고 생각된다. 촉매산화반응이 진행된 후 반응기 내에서 촉매담지 필터를 꺼내어 확인해 본 결과,  $H_2O$ 가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 고온에서는  $H_2O$ 가 완전히 기화되어 필터로부터 제거되므로 시간이 경과하여도 촉매의 활성이 저하되는 경향을 나타내지 않았다.

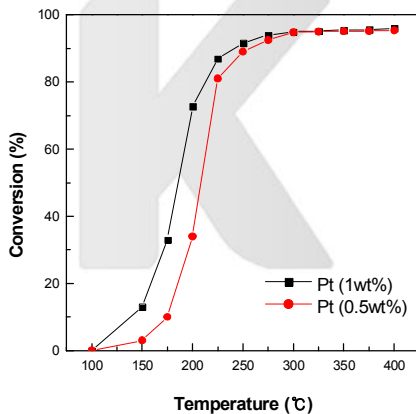


Fig. 7. Influence of Pt content and temperature on toluene conversion of Pt catalyst-loaded cordierite filters(GHSV = 16,000 h-1, 2470 mg/m<sup>3</sup> toluene).

Fig. 7은 앞에서 톨루엔에 대한 전환율이 가장 높은 것으로 확인된 Pt 촉매의 담지량에 따른 전환율 변화를 나타낸 결과이다. 다공성 코디어라이트 필터에 담지되는 Pt의 양은 진공함침시 사용하는 용액의 농도를 조절하여 변화시켰다. 용액의 농도는 0.5%와 1.0%의 두 가지로 하였는데, 1.0% 농도의 용액을 사용하였을 때 Pt의 담지량이 증가하여 톨루엔에 대한 전환율이 더 높은 결과를 보여주었다. 250 °C이하의 온도범위에서는 담지량 차이에 의하여 전환율의 차이가 발생하였지만, 그 이상의 온도범위에서는 전환율의 차이가 거

의 없었다. 따라서 촉매담지 필터의 사용온도에 따라 Pt 담지량을 조절할 필요가 있다는 것을 알 수 있다.

## 4. 결 론

코디어라이트 분말을 사용하여 다공성 필터를 제조한 후, 진공함침법으로 Pt, Pd, La, Cu, Co,  $V_2O_5$  촉매를 담지시켜서 VOC 제거 특성에 대하여 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 발포제로서 첨가한 흑연은 코디어라이트 필터의 기공률을 59%에서 62%로 높여주었다. 흑연 산화 후 기공들의 연결성을 향상시켜서 차압을 크게 낮추었고, 잔유물이 소결조제 역할을 함으로서 다공체의 강도를 약 2배 정도 향상시켰다. 촉매의 담지에 의하여 필터의 압축강도와 차압은 약간씩 증가하였고, 기공률은 낮아졌다.
- 2) 코디어라이트 필터에 담지된 촉매들 중 Pt와 Pd의 활성이 가장 높았고, 250 °C의 온도에서 90% 이상의 전환율을 나타내었다. Cu, Co 순서로 활성이 낮아졌으며, La와  $V_2O_5$ 는 본 연구의 온도범위에서 활성이 거의 없었다.
- 3) 250 °C이하의 온도에서 Pt 전구체 용액의 농도에 따른 필터 내의 담지량 차이가 톨루엔의 전환율에 영향을 미쳤지만, 250 °C이상의 온도에서는 담지량 차이에 의한 전환율의 차이가 나타나지 않았다.

## 감사의 글

본 연구는 환경부의 환경공학기술개발사업 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. M. P. Pina, S. Inusta, M. Menendez, J. Santamaria, R. Hughes and N. Boag, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4557-4566 (1997).
2. Y. J. Cho, K. C. Kim, J. H. Jeong, M. K. Do and Y. C. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **16**, 200-201 (1995).
3. J. S. Jang, I. K. Kim, G. Yim and S. J. Cho, *Korean J. of Mat. Res.*, **9**(4), 362-367 (1999).
4. S. Y. Yoon, J. H. Roh, B. K. Ryu, S. J. Park and S. H. Lee, *Korean J. Mat. Res.*, **10**(5), 328-334 (2000).

5. K.T. Chuang, S. Cheng, and S. Tong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2466-2472 (1992).
6. J. C. Lee, "세라믹 고온 가스필터" *요업재료의 과학 기술*, **5**(2), 156-166 (1990).
7. 이승범, 방향족 유기용매의 촉매산화공정에서 혼합물 간섭효과와 반응매개 특성, 단국대학교 대학원 논문 (2000).
8. M. J. Park, H. J. Song, H. I. Shin and J. C. Lee, *J. of Ceramist*, **3**(6), 39-44 (2000).
9. J. Yang, *J. of Ceramist*, **3**(6), 21-38 (2000).
10. J. Yang, *J. of Korean Ceram. Soc.*, **35**(4), 399-405 (1998).
11. L. Zhou, C. Erkey, and A. Akgerman, *AIChE J.*, **41**, 2122-2130 (1995).
12. S. B. Lee, J. Y. Shin, I. H. Jung, I. K. Hong, *J. of KSEE*, **19**(12), 1539-1548 (1997).

