

깁사이트를 이용한 고기능 세라믹 촉매담체의 제조

박병기[†] · 서정권* · 이정민* · 서동수

충남대학교 공과대학 재료공학과

*한국화학연구원 화학공정연구센터

(2001년 12월 7일 접수; 2002년 2월 28일 승인)

Preparation of High-capacity Ceramic Catalytic Support from Gibbsite

Byung-Ki Park[†], Jeong-Kwon Suh*, Jung-Min Lee* and Dong Soo Suhr

Department of Mater. Eng., Chung-Nam Nat. Univ., Daejeon 305-795, Korea

*Center of Chem. Eng., Korea Res. Inst. of Chem. Tech., Daejeon 305-343, Korea

(Received December 7, 2001; Accepted February 28, 2002)

초 록

깁사이트의 급속 열분해 산물인 비정질 알루미늄으로부터 γ -alumina bead를 제조하고, 이를 21.87%의 질산(HNO₃)과 28.57%의 초산(CH₃COOH)을 혼합한 용액에 침적시킨 다음, 200°C 온도로 3시간 수열처리하여 결정의 변화, 기공특성, N₂ 흡/탈착 등온선, 기계적강도 및 내열특성 등을 조사하였다. 0.1~0.3 μ m 크기의 침상 및 판상 의사베마이트 결정은 같은 결정구조를 갖는 1~2 μ m 길이의 침상형 베마이트 결정으로 변했고, 이를 통해 γ -alumina와 베마이트 사이에는 수열반응에 기인한 가역적 상 변화가 발생한다는 사실을 알 수 있었다. 수열처리 전 γ -alumina bead에 비해 N₂ 흡착 용량이 450 ml/g에서 670 ml/g으로 증가하였고, 100~1000 Å 범위의 기공부피는 0.15 ml/g에서 0.77 ml/g으로 증가하였으며, 기계적 강도가 1.4 MPa에서 2.2 MPa로 증가하였다. 또한 40 vol%의 수증기를 포함한 1000°C의 고온에서도 100~1000 Å 범위의 기공을 유지하며 θ -alumina 결정구조를 유지하는 높은 내열저항을 나타내었다.

ABSTRACT

We prepared γ -alumina beads using the amorphous alumina, obtained by fast calcination of gibbsite, and its were immersed in aqueous solution of the mixture of 21.87% nitric acid and 28.57% acetic acid. The beads thus were hydrothermally treated at 200°C for 3 h, and were investigated changes of crystal, pore characteristics, N₂ adsorption and desorption isotherms, mechanical strengths and thermal resistances. Acicular platelet crystals of 0.1~0.3 μ m were transformed into acicular boehmite crystals of 1~2 μ m having the same crystal structure. Through this changes, we found that reversible phase transformation due to hydrothermal reaction took place between boehmite and γ -alumina. In comparison to the γ -alumina bead before hydrothermal treatment, N₂ adsorption capacity was increased from 450 ml/g to 670 ml/g, and pore volume between 100 Å and 1000 Å was increased from 0.15 ml/g to 0.77 ml/g, and mechanical strength was increased from 1.4 MPa to 2.2 MPa. Also, its showed the remarkable thermal resistance which sustained θ -alumina crystal structure and pores between 100 Å and 1000 Å at 1000°C in 40 vol% steam.

Key words : Gibbsite, Amorphous alumina, Boehmite, γ -alumina, Catalytic support

1. 서 론

화학적 조성이 Al₂O₃ · xH₂O(0<x<0.6)인 γ -alumina bead는 충분한 비표면적(150-300 m²/g)과 제조방법에 따라서는 30~1000 Å 정도의 수많은 기공을 포함하며 전체 기공부피가 0.3~1.1 ml/g 정도 되고, 표면화학적 활성이 아주 우수하기 때문에 흡착제, 촉매담체로 많이 이용된다.¹⁻⁷⁾ γ -alumina bead는 의사베마이트를 300~600°C로 소성하면 쉽게 얻을 수 있고,^{6,7)} 의사베마이트는 비정질 알루미늄을 물과 수화시

켜 제조하는 방법이 가장 경제적이다.^{8,9)}

일반적으로 구형의 γ -alumina bead는 액상조립 또는 회전원판조립법으로 성형하여 제조한다. 액상조립은 먼저 alumina sol을 제조하고 이를 droplet으로 oil bath에 떨어뜨려 제조하는 방법으로 열역학적으로 매우 불안정한 비정질 알루미늄을 성형할 때는 적용하기 곤란하다. 따라서 비정질 알루미늄을 구형으로 성형할 때는 대부분 제조공정이 비교적 단순한 회전원판조립법을 이용하여 제조한다. 비정질 알루미늄은 깁사이트(Al(OH)₃)를 360~800°C 온도범위에서 3초 이내에 급속 열분해 하면 얻을 수 있는데, 화학적 조성은 Al₂O₃ · xH₂O(0.2<x<1.0)로 표시되며 대부분 ρ -alumina인 비

[†]Corresponding author : bkpark@pado.kricr.re.kr

정질 알루미늄으로 분해되고, 소량의 χ -alumina와 γ -alumina 및 배마이트를 포함한다.⁸⁻¹²⁾ 이때 열 분해된 분말은 60~120 μm 정도의 입자크기를 가지며 이를 직접 성형하여 수화시키면 의사베마이트의 생성이 억제되어 우수한 물성의 γ -alumina bead를 제조하기가 곤란하다.¹⁴⁾ 따라서 비정질 알루미늄 분말을 3 μm 정도로 분쇄하여 성형하면 대부분의 의사베마이트가 생성되어 매우 높은 조성의 γ -alumina bead를 제조할 수 있다. 수열합성 시 결정성장에 기인한 부피증가로 성형체가 파괴되는 현상이 발생할 수 있는데, 이를 방지하기 위하여 성형공정에서 기공형성제를 적당히 혼합하여 성형하는 것이 바람직하다. 이때 사용되는 기공형성제는 수화 후 소성과정에서 산화될 수 있는 물질을 사용하여야 한다. 이렇게 하여 제조한 성형체를 수분챔버에서 40~120°C 온도로 수화하면 비정질 알루미늄 + 물 \rightarrow 수화 겔 ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]^{2+}$) \rightarrow 의사베마이트 순으로 반응이 진행된다.¹²⁾ 이들 성형체를 수화한 후 건조하고 소성하면 γ -alumina bead가 얻어지는데, 그 자체를 흡착제나 촉매담체로 이용할 수 있지만 기계적 강도가 낮고 기공부피가 적으며 또한 내열저항이 낮은 단점이 있다.

본 연구에서는 이 같이 낮은 물성의 γ -alumina bead를 고기능 세라믹 촉매담체로 전환시키기 위해 고온 고압의 산가스 분위기에서 수열처리 하였다.¹³⁾ 결합력을 강화시키기 위해 질산을 사용하였고, 성형체의 기공부피를 증가시키기 위해 Al^{3+} 이온과 결합할 수 있는 음이온 donor로서 초산을 사용하였다. 산 용액의 침적은 순수와 산을 혼합한 용액에 γ -alumina bead를 넣고 진공 분위기에서 침적시킨 후, 산 용액의 무게가 γ -alumina bead의 무게와 같거나 또는 약간 높은 상태까지 진공증류 하였다. 산 용액이 침적된 γ -alumina bead를 고압반응기에 넣어 200°C 온도로 3시간 수열처리하고, 건조 및 소성하여 고기능 세라믹 촉매담체로서 γ -alumina bead의 상 변화 및 형태, 기공특성, 기계적 강도, 내열특성 등을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. Amorphous Alumina 분말의 제조

Fig. 1과 같은 2.7 kw 용량의 저항로(Lindberg/Blue)에 내경 25 mm, 길이 940 mm의 스테인레스 스틸 파이프를 끼우고 파이프 내부에는 screen mesh를 고정시킨 후 solid heat carrier로 사용하기 위한 직경 5.5 mm의 스테인레스 강구를 150 mm 높이로 충전하여 bed를 제작하였다. Bed의 온도는 10°C/min의 승온속도로 600°C까지 승온한 다음, 온도를 계속 유지시키고 vibrator를 사용하여 분말이 불 사이나 파이프 벽에 정체되지 않도록 60 Hz의 진동을 가하면서 깃사이트를 10.56 g/min 속도로 투입하였다. 이때 분말이 파이프를 통과하는 시간은 초시계로 20회 측정하여 평균한 결과 2.86초가 소요되었는데, 이는 분말이 Stokes 법칙에 따라

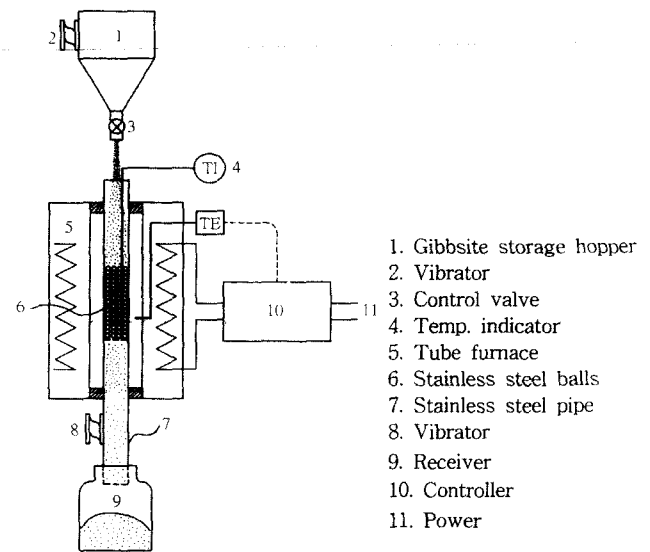


Fig. 1. Schematic diagram for the fast calcination apparatus.

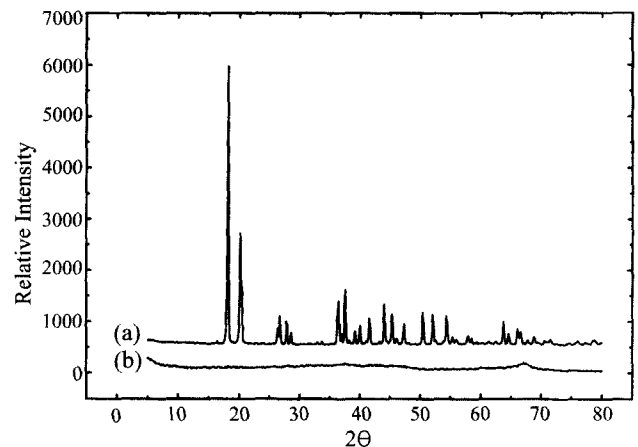


Fig. 2. XRD patterns of (a) gibbsite and (b) fast calcined alumina at 580°C.

자유낙하 한다고 가정하면 3.04 m/sec의 낙하속도이며, 150 mm 높이의 ball 층을 통과하는 시간은 0.456초가 소요되었다. 그러나 불 층의 온도는 불 층의 하단에서부터 80 mm 높이까지만 580°C의 항온대를 유지했고, 그 이후는 불 층의 높이가 증가할수록 낮아져 최상층에서는 450°C 정도의 온도를 나타내었다. 따라서 분말이 580°C의 항온대를 통과하는 시간은 0.24초가 소요되었다.

급속 열 분해된 비정질 알루미늄 분말의 비표면적은 280 m^2/g 이었고, 800°C에서 2시간 가열하였을 때 강열감량은 11.70 wt%를 나타내었다. 또한 Fig. 2의 X-선 회절패턴으로부터 비정질 알루미늄으로 분해되었음이 확인되었다.

2.2. γ -alumina Bead의 제조

급속 열분해 한 비정질 알루미늄 분말을 에틸알콜 용액에

Table 1. Physical Properties of γ -alumina Bead Prepared by Hydration of the Amorphous Alumina

Analysis Items	Values
Phase	γ
BET Surface Area (m ² /g)	294
Pore Volume (ml/g)	
> 10,000 Å	0.38
5,000~10,000 Å	0.06
1,000~5,000 Å	0.05
100~1,000 Å	0.15
< 100 Å	0.40
Total	1.04
Mechanical Strength (MPa)	1.40
Thermal Resistance (1000°C/24 h, 40 vol% steam)	
30~1,000 Å (ml/g)	0.14
Phase	α

Table 2. Physical Properties of Hydrothermal Treated γ -alumina Bead at 200°C in Acid/Water Vapor

Analysis Items	Values
Phase	γ
BET Surface Area (m ² /g)	192
Pore Volume (ml/g)	
>10,000 Å	0.09
5,000~10,000 Å	0.02
1,000~5,000 Å	0.01
100~1,000 Å	0.77
<100 Å	0.17
Total	1.06
Mechanical Strength (MPa)	2.20
Thermal Resistance (1000°C/24 h, 40 vol% steam)	
30~1,000 Å (ml/g)	0.68
Phase	$\theta + \alpha$

분산하고 9시간 습식분쇄하여 평균입자 크기가 3 μm 인 분말을 제조하였다. 분쇄한 비정질 알루미나 분말에 카본블랙을 10 wt% 첨가하여 혼합한 다음, 직경 400 mm의 회전원판조립기에서 순수를 바인더로 사용하여 액상가교를 통한 평균직경 2 mm의 구형 alumina bead green body를 제조하였다. 계속하여 이들 green body를 수분챔버에서 120°C로 1시간 숙성하고 85°C 온도의 물 속에서 4시간 수화한 다음, 150°C에서 1시간 건조하고 650°C에서 2시간 소성하여 시료용 γ -alumina bead를 제조하였다. 이에 대한 기본적인 물성은 Table 1에 나타낸 바와 같다.

2.3. 수열처리

0.7g의 질산과 1.0g의 초산을 순수 25g에 혼합하여 21.87% 질산과 28.57% 초산 혼합용액을 제조하였다. 이 용액과 γ -alumina bead 10g을 rotary evaporator에 넣고 상온에서 진공상태로 3시간 동안 침적시켜 기포를 완전히 제거하였다. 계속 진공을 유지하면서 60°C까지 승온하여 산용액/ Al_2O_3 무게 비가 1.05가 되도록 증류한 후, 시료를 유리병에 넣고 잘 밀봉하였다. 이 유리병을 물이 들어 있는 고압반응기 속에 넣고 200°C 온도로 3시간 유지하여 수열처리를 실시한 다음, 90°C까지 냉각하였다. 시료를 꺼내어 150°C에서 3시간 건조하고 650°C 온도로 2시간 소성하여 특성의 변화를 분석하였다. 이에 대한 결과는 Table 2에 나타낸 바와 같다.

2.4. 분석 및 관찰

비정질 알루미나 분말의 입자크기 및 입도분포는 레이저 입도분석기(Malvern Instruments SB)로 분석하였다. 원료와 각 반응조건에 따른 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석기(XRD: D/MAX-III B, Rigaku, Japan)를 사용

하였고, 승온과정에서 결정상의 변화를 관찰하기 위해 시차열분석(DTA: TGA-2950, TA Instrument)을 행하였다. 입자 외형 및 결정의 형태변화는 주사현미경(SEM: JSM-840A, JEOL)을 사용하였는데, alumina bead를 파괴하여 파단면의 입자 및 결정형태를 관찰하였다. 분말 및 alumina bead의 비표면적은 BET법(ASAP 2000, Micromeritics Instrument)으로 측정하였고, 기공크기와 기공부피는 수은침투법(Porosimeter, AutoPore IV 9500 Micromeritics Instrument)에 의해 측정하였다. 기계적 강도 측정은 grain crushing test(Geomechanic)를 이용하여 1개 시료 당 20개씩 취하여 파괴강도를 측정하였으며, 최고 값과 최하 값을 버린 나머지를 평균하여 구하였다. 내열저항은 1000°C의 고온에서 N_2 가스와 수증기의 부피비가 60:40인 혼합가스를 공급하면서 수열처리 전 후 시료를 24시간 유지시켜 결정의 변화 및 기공특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정의 변화

Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 비정질 알루미나를 성형한 직경 2 mm의 구형 green body를 수화하면 입자 주위에 의사베마이트 결정이 생성되고, 결정의 형상은 대략 0.1~0.3 μm 길이의 침상 및 판상 모양을 나타낸다. 또한 Fig. 4(a)의 XRD와 Fig. 5(a)의 DTA에서 알 수 있듯이 293°C에서 η -alumina로 상전이 되는 베이어라이트는 생성되지 않고, 430°C 부근에서 상전이 되는 γ -alumina가 생성된 것을 알 수 있다. Fig. 6(a)는 수화한 시료를 650°C에서 2시간 소성하여 기공형성제로 사용한 카본블랙을 완전히 산화시킨 γ -alumina bead의 X-선 회절패턴을 나타낸 그림이다. 그림을 통하여 의사베마이트가 상전이 되어 나타나는 낮은 회절

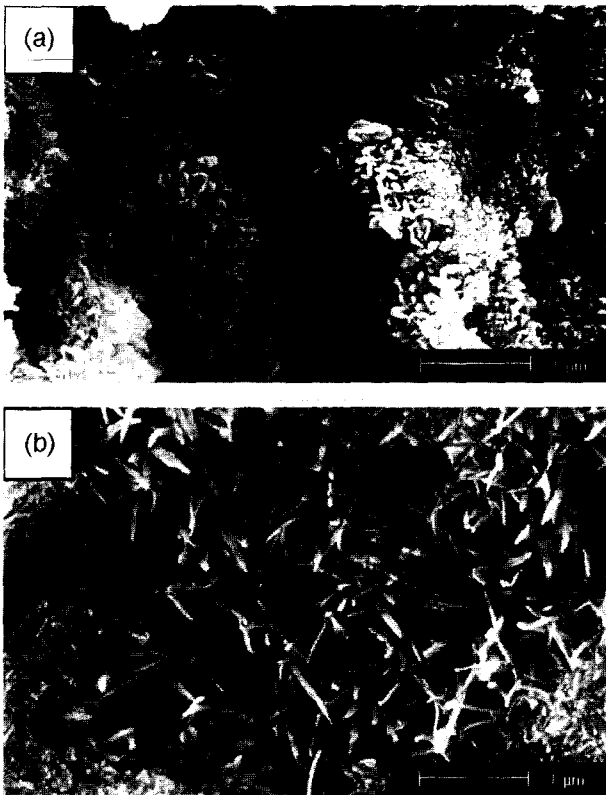


Fig. 3. SEM micrographs of (a) hydrated alumina bead and (b) hydrothermal treated alumina bead.

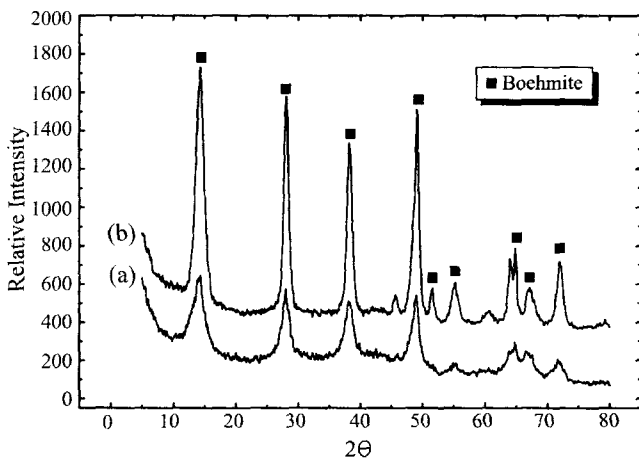


Fig. 4. XRD patterns of (a) hydrated alumina bead and (b) hydrothermal treated alumina bead.

강도의 γ -alumina가 생성되었음을 알 수 있다.

이와 같은 γ -alumina bead를 산 용액에서 200°C 온도로 수열처리하면 Fig. 3(b)와 같이 결정의 형상은 폭이 좁고 길이가 긴 1~2 μm 크기의 침상 모양으로 바뀌며, 결정의 성장으로 인해 Fig. 4(b)와 같이 X-선 회절강도가 증가하게 된다. 물과 산을 혼합한 용액 내에서 음이온

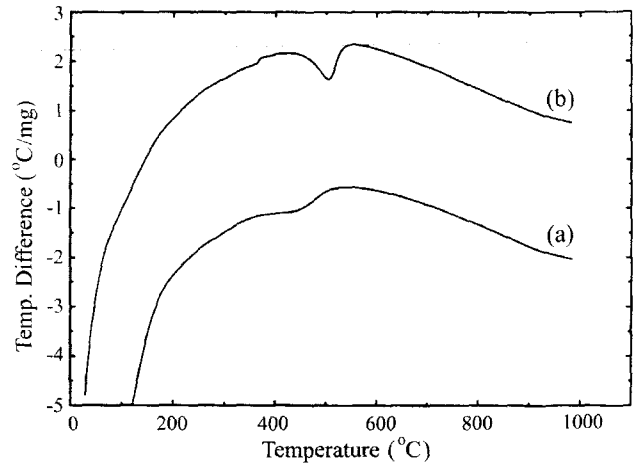


Fig. 5. DTA curves of (a) hydrated alumina bead and (b) hydrothermal treated alumina bead.

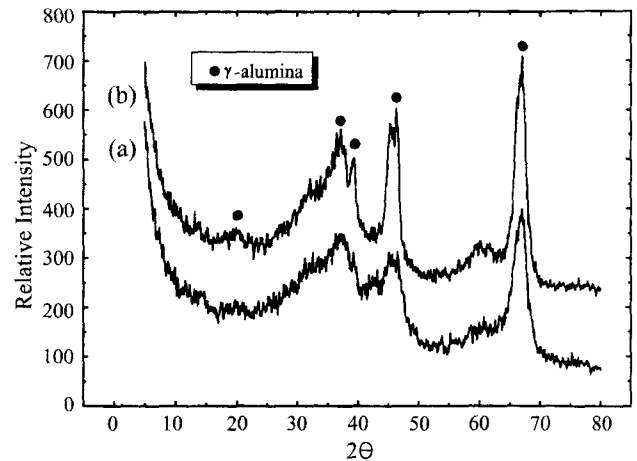


Fig. 6. Comparison of XRD pattern for γ -alumina beads (a) before and (b) after hydrothermal treatment.

donor로 사용되는 초산은 해리 되어 CH_3COO^- 이온을 방출하게 되며, γ -alumina bead에 이 용액을 침적시키고 수열처리 하면 Fig. 7과 같이 Al^{3+} 이온이 CH_3COO^- 이온과 화합하여 알루미늄 염을 형성하게 된다.¹³⁾ 이 알루미늄 염은 물의 작용으로 수열합성 초기에는 열역학적으로 매우 불안정한 무정형의 수화 겔을 형성하게 되며, 온도와 시간의 지배를 받아 물과 수화반응하여 밀도가 증가하게 되면 점차 안정한 침상형 베마이트로 재결정된다. 이때 산 용액/ Al_2O_3 무게 비가 1.05를 초과하게 되면 bead의 형상이 붕괴되고 서로 고착되기 때문에 반드시 1.05 이하가 되도록 하여야 한다.

수열처리 한 시료를 소성하면 Fig. 6(b)와 같이 X-선 회절강도가 증가한 γ -alumina로 상전이되며, Fig. 5(b)의 DTA에서 알 수 있듯이 흡열반응의 세기가 증가하고, 상전이 온도가 약 450°C 정도까지 높아지게 된다. 실험의 모든

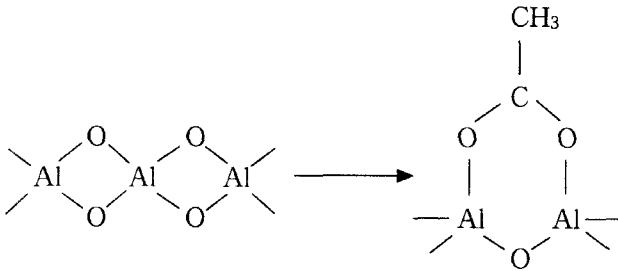


Fig. 7. The formation of aluminum basic salts by combination Al^{3+} cation with CH_3COO^- anions.

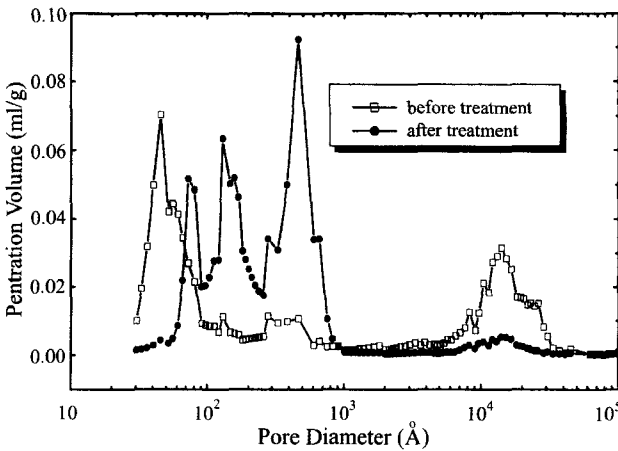


Fig. 8. Comparison of pore size distribution for γ -alumina beads before and after hydrothermal treatment.

과정에 대한 결정변화를 종합하면 비정질 알루미나 \rightarrow 의사 베마이트 $\rightarrow \gamma$ -alumina \rightarrow 베마이트 $\rightarrow \gamma$ -alumina 순으로 상 변화가 뒤따르며, 베마이트와 γ -alumina 사이에는 가역적 상 변화가 수반된다는 사실을 알 수 있다.

3.2. 기공부피의 변화

수열처리 과정중 입자의 표면에서 침상의 긴 결정이 재결정되어 생성되기 때문에 alumina bead는 팽창하여 기공부피가 증가하게 된다. 수열처리 전 후 시료를 각각 30개씩 취하여 마이크로미터로 직경을 측정하였다. 제일 큰 측정값과 제일 작은 측정값의 순으로 각각 5개씩 제외한 20개의 시료를 평균한 결과 약 5.33% 증가를 보였고, 이를 다시 650°C로 소성 하였을 때 약 2.6% 수축하여 전체적으로는 직경이 2.73% 증가하였다. 이 과정에서 기공형성제가 산화되어 생긴 1,000 Å 이상의 기공은 결정성장에 기인하여 감소하게 된다. 따라서 작은 크기의 판상 및 침상 결정에 기인한 100 Å 이하의 기공은 침상의 긴 결정으로 재결정되면서 소멸되고, 대부분 100 Å 이상의 기공으로 발달하게되며, bead의 부피증가와 함께 Fig. 8과 같이 100~1,000 Å 사이의 기공부피는 크게 증가하게 된다.

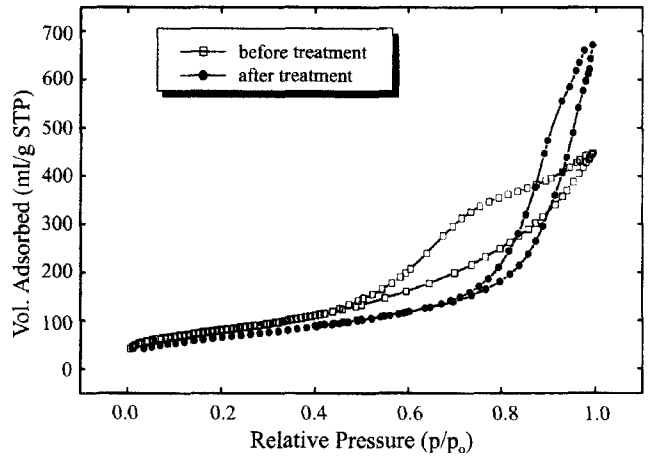


Fig. 9. Comparison of N_2 adsorption/desorption isotherm for γ -alumina beads before and after hydrothermal treatment.

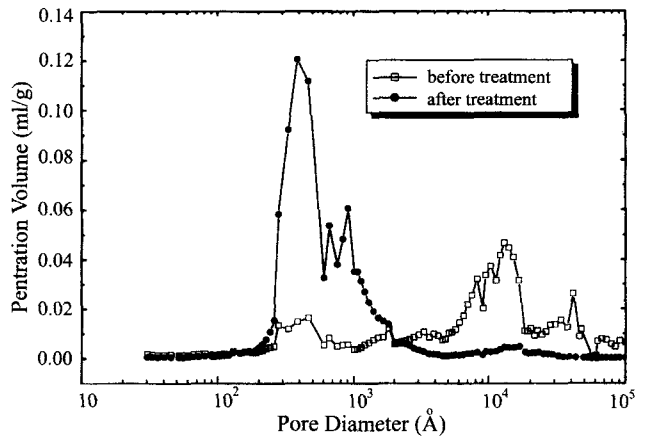


Fig. 10. Comparison of pore size distribution for γ -alumina beads before and after hydrothermal treatment, which thermally treated for 24 h at 1000°C in 40 vol% steam.

3.3. N_2 흡착특성

Fig. 9는 수열처리 전 후 γ -alumina bead의 N_2 흡/탈착 등온선을 나타낸 그림이다. 수열처리 전 시료는 Fig. 8에서와 같이 100 Å 이하의 미세기공이 많아 비표면적은 비교적 높지만 흡착용량이 낮다. 또한 미세 기공 내부에 모세관응축이 발생하게 되어 흡/탈착 곡선이 일치하지 않는 이력곡선을 형성하게 되며, 그 간격이 넓게 나타남을 알 수 있다. 수열처리 후 시료는 100~1,000 Å 사이의 기공의 발달로 인해 비표면적은 감소하지만 흡착량이 크게 증가함을 알 수 있고, 100 Å 이하의 미세기공이 적기 때문에 흡/탈착이 비교적 원활하여 이력곡선의 간격이 감소하게 된다.

3.4. 내열특성

Fig. 10은 산 용액에서 수열처리 한 시료와 수열처리 하

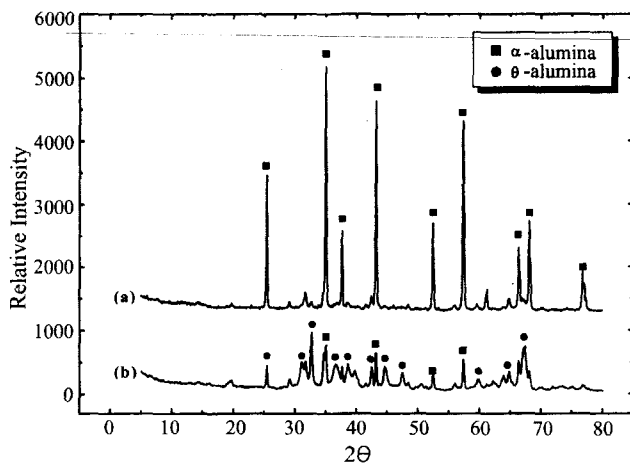


Fig. 11. Comparison of XRD pattern for γ -alumina beads (a) before and (b) after hydrothermal treatment, which thermally treated for 24 h at 1000°C in 40 vol% steam.

지 않은 γ -alumina bead를 동시에 tube furnace의 quartz tube속에 넣고 3°C/min 속도로 1000°C까지 승온하여 0.75 l/min (60 vol%)의 N_2 가스와 0.485 l/min(40 vol%)의 수증기를 혼합한 가스를 공급하면서 24시간 유지시킨 후 기공크기분포를 측정한 그림이다. 그림에서 수열처리하지 않은 시료는 기공형성제로 인하여 형성된 기공을 제외하면 기공이 거의 소멸되었지만, 수열처리 한 시료는 100~1,000 Å의 기공이 여전히 존재함을 알 수 있다. 또한 Fig. 11의 X-선 회절패턴에서 보는 바와 같이 수열처리하지 않은 시료는 α -alumina로 완전히 상 전이가 일어난 반면, 수열처리 한 시료는 일부가 α -alumina로 상전이되었지만 여전히 θ -alumina 형태를 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 수열합성 과정에서 재결정되어 생성되는 침상형의 긴 결정은 비정질 알루미나를 수화하였을 때 생기는 작은 크기의 침상 및 판상형 의사베마이트보다 열적으로 매우 안정한 구조를 갖는 것으로 판단된다.

3.5. 기계적 강도

고온 고압의 수열과정에서 질산은 알루미나 입자 표면의 일부를 용해시켜 콜로이드를 형성하게 된다. 이것이 입자를 강하게 결합시키는 결합제로 작용하여 내마모도를 증가시키는 것으로 보이며, 또한 침상형의 긴 결정들이 자라면서 서로 뒤엉켜 강한 solid bridge를 형성함으로써 기계적 강도를 크게 증가시키게 된다.¹⁴⁾ 이때 전구물질인 γ -alumina bead에 충분한 기공이 확보되어 있지 않으면 결정이 성장할 공간이 부족하게 되고, 부피팽창으로 인한 과도한 응력이 발생하여 균열을 초래하게 되기 때문에 기공형성제를 사용하여 사전에 충분한 기공을 형성시키는 것이 중요하다.

4. 결 론

겟사이트의 고속 열분해 산물인 비정질 알루미나를 10 wt%의 카본블랙과 혼합하여 구형으로 성형하고 수화하면 0.1~0.3 μm 크기의 침상 및 판상 모양의 의사베마이트 결정이 생성되며, 650°C로 소성하였을 때 100 Å 이하의 기공과 1000 Å 이상의 기공이 공존하는 bimodal 기공분포의 γ -alumina bead가 제조되었다. 질산과 초산 용액을 γ -alumina bead에 침적시켜 200°C로 수열처리 한 결과, 의사베마이트 결정은 1~2 μm 길이의 침상 베마이트 결정으로 재결정되었고, 100~1000 Å의 기공부피가 0.62 ml/g 증가하였으며, N_2 흡착 용량이 220 ml/g 증가하였다. 40 vol%의 수증기를 포함하는 1000°C의 고온에서 24시간 유지시켜도 기공확장에 의한 기공의 붕괴가 억제됨으로 인해, 수열처리하지 않은 γ -alumina bead와 달리 100~1000 Å의 기공부피가 최초 0.77 ml/g에서 0.68 ml/g로 11.6% 감소하는데 그쳤다. 또한 일부는 α -alumina로 상전이가 진행되었지만, 대부분은 θ -alumina 결정구조를 유지하는 높은 내열저항을 나타내었다. 기계적 강도도 수열합성하지 않은 γ -alumina bead가 1.4 MPa인데 비해 2.2 MPa로 크게 증가하였다.

REFERENCES

1. R. K. Oberlander, Aluminas for Catalysts-their Preparation and Properties, *Appl. Ind. Catalysis*, **3** 63-111 (1984).
2. P. Nortier and M. Soustelle, Alumina Carriers for Automotive Pollution Control, pp 275-300, in *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Ed. by A. Crucq and A. Frenet, Elsevier Sci., Amsterdam, B.V, 1987
3. R. B. Bagwell and G. L. Messing, Critical Factors in the Production of Sol-gel Derived Porous Alumina, *Key Eng. Mat.*, **115** 45-64 (1996).
4. C. Misra, Aluminum Oxide (Hydrate), *Encyclopedia of Chem. Tech.*, 4th ed., **2** 317-30 (1992).
5. L. K. Hudson, C. Misra and K. Wefers, Aluminum Oxide, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., **A1** 557-94 (1985).
6. B. C. Lippens and J. J. Steggerda, Active Alumina, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, **4** 171-211 (1970).
7. R. D. Woosley, Activated Alumina Desiccants, pp 241-250, in *Alumina Chemicals*, 2nd ed., Ed. by L. D. Hert, *Am. Ceram. Soc.*, Vidalia, LA, 1990.
8. S. Y. Kim and Y. S. Kim, Formation Mechanism of Amorphous Alumina by Rapid Calcination of Gibbsite, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [9] 1065-75 (1995).
9. S. Y. Kim and Y. S. Kim, Properties of Amorphous Alumina as Precursor of Catalyst Support, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [1] 92-100 (1996).
10. N. Jovanovic, T. Novakovic, J. Janackovic and A. Terlecki-

- Baricevic, Properties of Activated Alumina Obtained by Flash Calcination of Gibbsite, *J. Coll. Interface. Sci.*, **150** [1] 36-41 (1992).
11. Z. J. Galas, S. Janiak, W. Mista, J. Wrzyszc and M. Zawadzki, Morphological and Phase Changes of Transition Aluminas during their Rehydration, *J. Mat. Sci.*, **28** 2075-78 (1993).
 12. C. C. Huang and H. O. Kono, Granulation and Rehydration of Rehydratable Alumina Powders, *Ind. End. Chem. Res.*, **28** 910-19 (1989).
 13. M. Absi-Halabi, A. Stanislaus and Al-Zaid, Effect of Acidic and Basic Vapors on Pore Size Distribution of Alumina under Hydrothermal Conditions, *Appl. Catalysis A: General*, **101** 117-28 (1993).
 14. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee and D. S. Suhr, The Rehydration Properties of Amorphous Alumina Powder in Low Water/Alumina Ratio, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [10] 1085-93 (1998).