HWAHAK KONGHAK Vol. 36, No. 2, April, 1998, pp. 206-214
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

트라이클로로에틸렌의 촉매분해반응에 대한 전이금속 산화물 및 담체의 영향

홍채환* · 김문현 · 남인식† · 김영걸

포항공과대학교 촉매기술연구센터, 화학공학과, 환경공학부/포항산업과학연구원 환경촉매연구팀
*(주) LG화학 폴리올레핀 연구소
(1997년 8월 11일 접수, 1997년 12월 9일 채택)

Effect of Supports and Transition Metal Oxides on the Catalytic Decomposition of Trichloroethylene

Chae-Whan Hong*, Moon Hyeon Kim, In-Sik Nam† and Young Gul Kim

Research Center for Catalytic Technology (RCCT), Department of Chemical Engineering, School of Environmental Engineering, Phong University of Science & Technology (POSTECH) /Research Institute of Industrial Science & Technology (RIST), P.O. Box 125, Pohang 790-600, Korea
**Polyolefin R & D Center, Yochon Plant, LG Chemical Ltd., 754, ChungHeung-Dong, Yochon 555-200, Korea*
(Received 11 August 1997; accepted 9 December 1997)

요 약

Pt 및 전이금속 산화물이 여러 종류의 담체에 담지된 촉매상에서 trichloroethylene(TCE)의 제거반응에 대한 촉매활성 및 반응속도론이 연구되었다. Pt이 담지된 촉매의 경우에는 Pt/TiO_2 촉매상에서 가장 우수한 TCE 전화율이 관찰되었고, 사용된 담체의 종류에 관계없이 반응 부산물로 perchloroethylene(PCE)이 생성되었다. TiO_2에 담지된 Pt 및 전이금속 산화물 촉매상에서 TCE 제거반응에 대한 그 활성 및 PCE의 생성여부는 담지된 활성성분의 종류에 따라 현저히 달랐다. 즉 400 ℃의 반응온도에서 각 촉매의 TCE 전화율은 CrO_x(98 %)>MnO_x(79 %)>Pt(72 %)>$CoO_x \approx CuO_x$(58 %)>FeO_x(54 %)>NiO_x(49 %)의 순으로 관찰되었으며, 특히 350 ℃ 이하의 저온에서 다른 산화물 촉매에 비하여 CrO_x/TiO_2의 활성이 우수하였다. 또한 CrO_x가 Al_2O_3, HY, activated carbon과 같은 담체상에 담지되었을 때, 그 담체의 종류에 관계없이 반응 부산물로 PCE는 생성되지 않았으나 전 반응온도에 걸쳐서 CrO_x/TiO_2보다 약 10 % 정도 낮은 TCE 전화율이 관찰되었다. 따라서 TCE 제거반응을 대하여 CrO_x/TiO_2가 가장 우수한 촉매임을 알 수 있었다. CrO_x/TiO_2상에서 TCE 제거반응에 대한 H_2O의 영향은 반응온도에 따라 다르지만 완전히 가역적이었으며, 촉매표면에 H_2O와 TCE의 경쟁적인 흡착이 활성저하의 원인으로 생각된다. CrO_x/TiO_2, Pt/Al_2O_3, CrO_x/Al_2O_3와 같은 촉매상에서 TCE 제거반응에 대한 반응속도식은 TCE의 공급농도에 대하여 1차 함수로 잘 표현될 수 있었으며, 가장 우수한 촉매활성을 나타내는 CrO_x/TiO_2 촉매상에서 TCE 제거반응에 대한 활성화 에너지는 약 9.7 kcal/mol이며, 이러한 값은 본 연구에서 조사된 같은 반응에 대한 Pt/Al_2O_3 및 CrO_x/Al_2O_3 촉매의 경우보다 낮았다.

Abstract—The oxidative decomposition of trichloroethylene(TCE) over supported platinum and transition metal oxide catalysts was examined in a fixed-bed flow reactor system. When Pt catalysts impregnated on various types of support were employed for the decomposition reaction, the formation of perchloroethylene(PCE) as a by-product was frequently observed during the course of reaction. The Pt/TiO_2 catalyst exhibited a better performance than the Pt impregnated on the other supports. Over the TiO_2-supported catalysts, the decomposition activity depended on the types of active component, and the activity decreased in the order of CrO_x(98 %)>MnO_x(79 %)>Pt(72 %)>$CoO_x \approx CuO_x$(58 %)>FeO_x(54 %)>NiO_x(49 %) at 400 ℃. Perchloroethylene was not formed over chromium oxide catalysts, regardless of the types of support employed in the present work. Therefore, CrO_x/TiO_2 catalyst is the most effective for the oxidative decomposition of TCE under the experimental conditions covered in the present study. Although the effect of H_2O on the decomposition of TCE over CrO_x/TiO_2 catalyst depends on the reaction temperature, it is completely reversible during the course of reaction. This indicates that the activity loss of the catalyst under the wet stream is probably due to the competitive adsorption of H_2O and TCE on the catalyst surface. Based upon the decomposition activity of TCE over the catalysts containing 1 to 30 wt% of CrO_x, about

†E-mail : isnam@postech.ac.kr

10 wt% of the loading is optimal for this reaction. The reaction kinetics of the oxidative decomposition of TCE over CrO_x/TiO_2 catalyst is first order with respect to its feed concentration with the activation energy of 9.7 kcal/mol which is lower than those over the other catalysts employed in this study.

Key words: Catalytic Decomposition, Trichloroethylene(TCE), CrO_x/TiO_2

1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)은 대기 중에 존재하는 NO_x 및 다른 화학물질과 반응하여 지표면 부근에서 오존을 형성하는 탄소화합물을 지칭하는데, 특히 염소를 포함하는 염소계 휘발성 유기화합물(Chlorinated Volatile Organic Compounds; CVOCs)은 공기와 지하수를 오염시키는 주요 VOC로 알려져 있다[1]. 이러한 CVOCs의 예로는 methylene chloride(CH_2Cl_2), vinyl chloride(H_2C=CHCl), 1,1 dichloroethylene(Cl_2C=CH_2), trichloroethylene(HClC=CCl_2) 및 perchloroethylene(Cl_2C=CCl_2) 등을 들 수 있는데, 이들은 대부분 고용매력, 고휘발성 및 저인화성 등의 물리적 특성을 갖기 때문에 산업계의 여러 공정에서 용매 및 세척용제로 다량 사용되거나 도장공정, 페인트, 접착제 또는 합성수지 제조공정 및 유기합성 또는 석유화학공정에서 다량으로 배출되고 있다[2].

여러 산업시설에서 배출되는 VOCs를 제거하는 기술은 기본적으로 본 연구에서 대상으로 하고 있는 CVOCs의 배출저감기술로 적용될 수 있는데, 여기에는 흡착법, 흡수법, 열분해법, 촉매산화법, 응축법, 막분리법, 자외선 산화법, 플라즈마 분해법 등을 들 수 있으나, 그 제거기술의 경제적 및 기술적인 측면에서 열분해법과 흡착법이 널리 이용되어 오고 있다[3, 4].

열분해법으로 CVOCs를 제거하기 위해서는 버너의 연소실 온도가 대개 700-1,000 ℃에서 운전되는데, 이러한 온도범위도 CVOCs의 종류와 농도 및 원하는 제거효율에 따라 달라질 수 있다. 열분해법은 기본적으로 고온에서 운전되므로 또 다른 광화학스모그의 전구체인 NO_x를 발생시킬 수 있다. 또한 100-2,000 ppm의 CVOCs를 열분해법에 의해 효과적으로 제거할 수 있다 할지라도 이처럼 낮은 농도의 경우에는 원하는 제거율을 달성하기 위하여 1,000 ℃ 이상의 연소온도가 요구되어 연소 중에 NO_x의 생성을 더욱 증가시키는 문제점이 있다[3, 5].

산업적으로 널리 사용되고 있는 흡착법에서는 주로 넓은 비표면적을 갖는 활성탄[3, 5]이나 제올라이트[6, 7]에 CVOCs를 흡착시켜 제거하는데, 그 표면에 흡착된 CVOCs의 종류에 따라서는 흡착제 표면과의 강한 상호작용으로 인하여 표면에 존재하는 흡착점이 재생되지 않아서 그 흡착제를 폐기해야 하는 경우가 발생한다. 또한 흡착제의 재생공정 중에 배출되는 CVOCs를 제거하기 위하여 열분해법과 같은 또 다른 처리공정이 요구되며, 배기가스의 습도가 50 %를 초과하면 흡착제의 흡착능이 현저하게 감소한다. 특히 배기가스 내에 케톤류의 VOCs가 공존하는 경우에는 심한 발열반응과 케톤류의 polymerization으로 활성탄의 연소 및 그 표면적의 심한 감소가 초래될 수 있다[3, 5].

열분해 및 흡착법에 있어서의 한계와 문제점을 극복하고 보다 효과적으로 배기가스내의 CVOCs를 제거할 수 있는 기술로 촉매산화법을 고려할 수 있다. 주로 Pt, Pd이 담지된 귀금속 또는 크로미아/알루미나, 코발트 산화물 및 구리산화물-망간산화물 등이 monolith나 pellet 형태로 성형된 촉매상에서 CVOCs를 직접 분해시키는 기술로 많은 연구가 이루어지고 있다. 이 기술을 적용할 때, 배기가스내에 포함된 금속 입자들(Pb, As, P, Bi, Hg, Sn, Zn)이나 철 산화물에 의해 촉매활성이 저하되거나 열분해법과 마찬가지로 비교적 낮은 CVOCs의 농도로 제한적일지라도 350-500 ℃의 비교적 낮은 온도에서 원하는 제거율을 얻을 수 있으며 흡착법과는 달리 단일공정이라는 장점 때문에 여러 종류의 촉매들이 연구되고 있다[3-5].

촉매를 이용하여 배기가스내에 포함된 CVOCs를 제거하기 위해서 Pt, Pd과 같은 귀금속 촉매[8-10], Hopcalite[11] 및 Cr, Cu, Mn, Ni, Co와 같은 전이금속 산화물 촉매[12-15] 등이 주로 연구되었다. 0.2-1.5 wt% Pt/Al_2O_3 촉매상에서 CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, $C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 및 C_2Cl_4의 분해반응을 조사한 Bond와 Sadeghi[8]의 연구결과에 의하면, 480 ℃의 반응온도에서 0.8 wt% 이상의 Pt이 담지되어야 95 % 이상의 전화율을 얻을 수 있었다. 또한 Pt의 담지량이 1.5 wt%로 동일할 때, 반응물로 사용된 6 종류의 CVOCs 중에 C_2Cl_4의 전화율이 가장 낮았는데, 이는 다른 CVOCs에 비하여 상대적으로 분해되기 어렵다는 것을 의미한다. Windawi와 Wyatt[2]에 의해 보고된 세라믹 하니콤 담체 위에 코팅된 Pt 촉매상에서 C_1-C_2 CVOCs의 light-off 특성도 위와 유사한 경향을 보여준다.

여러 전이금속 산화물 촉매 중에서도 주로 Cr_2O_3 및 MnO_2가 CVOCs의 제거를 위하여 여러 연구자들에 의해 연구되어 Cr_2O_3/Al_2O_3와 MnO_2를 주성분으로 하는 Hopcalite(78-81 % MnO_2 및 10-13 % CuO)가 귀금속 촉매와 더불어 상업화되었다. 상대적으로 분해되기 어려운 trichloroethylene(TCE) 및 perchloroethylene(PCE)를 상업적으로 널리 사용되는 12.5 wt% Cr_2O_3/Al_2O_3 촉매상에서 제거할 때, 물에 의한 활성감소는 반응물의 종류에 따라 달라짐이 보고되었다[12]. 즉 반응물에 공존하는 물은 TCE의 전화율을 감소시키지만, PCE의 경우에는 Al_2O_3에 담지된 Cr_2O_3와 반응 중에 생성된 Cl_2간의 반응에 의해 CrO_2Cl_2로 상전이되는 것을 방지하는 역방향의 Deacon 반응으로 촉매의 활성저하를 완화시키는 역할을 한다. 이처럼 촉매활성이 반응물의 조성에 따라 영향을 받는다는 연구결과는 위와 유사한 15 wt% Cr_2O_3/Al_2O_3 촉매상에서 Agarwal 등[16, 17]에 의해 다시 보고되었다.

배기가스나 지하수에 존재하는 CVOCs를 제거하기 위하여 또한 여러 종류의 촉매가 연구되어 왔다. Imamura 등[18]은 SiO_2/Al_2O_3, TiO_2/SiO_2 및 제올라이트(Y-type zeolite, mordenite, ZSM-5) 촉매상에서 1,2-dichloroethane의 제거반응을 조사하였는데, TiO_2/SiO_2 촉매가 가장 우수함을 관찰하였다. 또한 다공성 카본에 CrO_3, TiO_2, $KMnO_4$/$Ce(NO_3)_3$, Sb_2O_5, V_2O_5 등이 담지된 촉매상에서 여러 종류의 CVOCs 전화율을 조사하였을 때, CrO_3가 담지된 촉매가 가장 효과적이었으며 카본 그 자체의 활성도 우수하였다[19]. 이밖에도 최근 반응물인 CVOCs와 부산물로 생성되는 HCl 및 Cl_2를 동시에 제거할 수 있는 $MnO_2/CuO/Na_2CO_3$ 촉매가 Stenger 등[20]에 의해 연구되었으며, 또한 Lago 등[21]은 CuCl/KCl/SiO_2 상에서 여러 CVOCs가 효과적으로 제거될 수 있음을 보고하였다.

이상의 연구결과를 살펴볼 때, Pt, Pd과 같은 귀금속이 담지된 촉매들은 반응 동안에 생성되는 HCl에 의해 350 ℃ 이하의 반응온도에서 촉매의 활성저하가 관찰되는데, 이를 방지하기 위해서는 450 ℃ 이상의 반응온도가 요구된다[22-24]. 또한 상업적으로 널리 사용되는 Cr_2O_3/Al_2O_3는 반응 중에 형성되는 Cl_2의 흡착 및 Cr_2O_3와의 반응에 의한 $CrCl_2$, $CrCl_3$, CrO_2Cl_2와 같은 염소화합물의 생성으로 활성감소가 일어나며[12, 16, 24], Hopcalite 촉매상에서도 Cl_2 및 함염소화합물에 의한 활성저하현상이 알려져 있다[25]. 이러한 사실은 전이금속 산화물 촉매를 이용하여 배기가스내의 CVOCs를 효과적으

Table 1. Surface area and pore volume of supports employed in the present study

Support	Surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Supplier
Al_2O_3	250	0.70	Aldrich
TiO_2	17	0.54	Shinyo
ZrO_2	80	0.35	Hayashi
NaY	670	0.98	Strem
HY	663	0.98	Strem
HM	440	0.97	Strem
ZSM-5	510	0.98	Tosoh
SiO_2-Al_2O_3	511	0.43	Tosoh
Activated carbon	850	1.30	Aldrich

로 제거하기 위해서는 Cl_2보다는 HCl이 생성될 수 있도록 촉매가 설계되어야 한다는 것을 의미한다.

촉매를 이용하여 배기가스내에 포함된 CVOCs을 효과적으로 제거할 수 있는 우수한 활성을 유지하는 촉매를 개발하기 위하여 몇 가지의 사항을 주의깊게 고려하여야 한다. 먼저 CVOCs의 제거반응 동안에 또 다른 CVOCs나 유해물질과 같은 반응 부산물의 생성여부가 대단히 중요한 요소가 된다. 따라서 본 연구에서는 최적촉매의 선택기준으로 CVOCs의 우수한 제거활성을 유지할 수 있는 여러 담체에 담지된 귀금속 및 전이금속 산화물 촉매를 제조하여 그 반응활성 및 반응 부산물의 생성정도를 서로 비교하였으며, TCE 제거반응에 대하여 가장 우수한 촉매를 중심으로 반응속도론을 연구하였다.

2. 실 험

본 연구에서는 CVOCs의 제거활성을 조사하기 위하여 Table 1과 같은 여러 종류의 담체상에 담지된 백금 및 금속 산화물 촉매들이 incipient wetness 방법으로 제조되었다. 먼저 백금이 담지된 촉매의 경우, hydrogen hexachloroplatinate($H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$, 99.995 %, Aldrich Chemical Co.)를 3차 증류수에 녹인 백금 전구체 용액을 약 110 ℃에서 12시간 동안 충분히 건조시킨 각 담체상에 담지하여 110 ℃에서 10시간 동안 건조시킨 후에, 450 ℃의 H_2(50 cm^3/min) 분위기에서 약 5시간 동안 환원하여 1 wt%의 백금이 담지된 촉매를 제조하였다. 또한 전이금속이 산화물 형태로 담지된 촉매를 제조하기 위하여 먼저 3차 증류수에 전이금속염을 녹인 후에, 이 용액을 담체상에 담지하여 110 ℃에서 12시간 동안 충분히 건조하였다. 건조된 촉매를 450 ℃의 air(100 cm^3/min) 분위기에서 약 10시간 동안 처리하여 1 wt%의 전이금속 산화물이 담지된 촉매를 제조하였다.

본 연구에서는 60/70 mesh의 촉매가 충진된 1/4″-3/8″의 U자형 pyrex관을 반응기로 이용하여 제조된 백금 및 전이금속 산화물 촉매상에서 TCE의 분해활성을 조사하였다. 반응물인 trichloroethylene (TCE; 99.0 %, Janssen Chemical Co.)이 채워진 pyrex로 제작된 saturator 속으로 mass flow controller(MFC; Emerson Electric Co., Brooks Model 5850E)에 의해 주입된 5 cm^3/min의 air와 또 다른 MFC를 이용하여 주입된 air가 잘 혼합된 후에 촉매층으로 공급되었다. 이때 메탄올과 물이 0.4 : 1로 혼합된 bath의 온도를 refrigerated circulator(VWR Scientific, Model 1156)로 조절함으로써 saturator의 온도를 항상 일정하게 유지하거나 변화시켜 TCE의 주입농도를 조절하였으며, heating tape를 이용하여 반응시스템의 line을 130-150 ℃로 유지함으로써 반응물의 응축을 방지할 수 있었다.

TCE의 제거반응에 대한 물의 영향을 관찰하기 위하여 물을 bubbling할 수 있는 별도의 saturator를 설치하였으며, 물의 주입 및 그

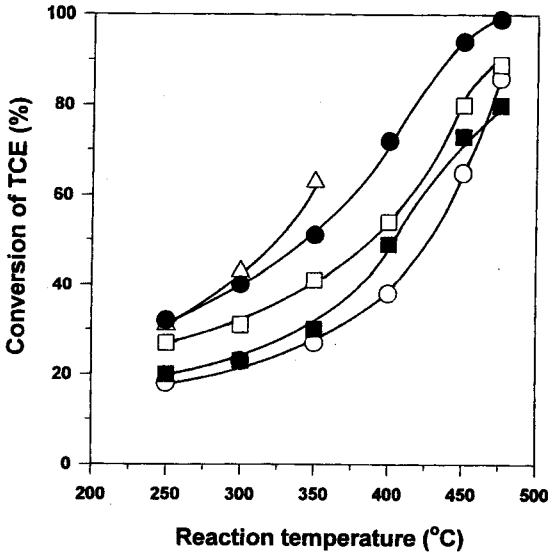

Fig. 1. The decomposition activity of TCE over supported-Pt catalysts: activated carbon(△), TiO_2(●), ZrO_2(□), SiO_2-Al_2O_3(■) and Al_2O_3(○). Reaction condition: TCE 780 ppm and air(balance).

농도조절은 TCE의 경우와 유사한 방법으로 수행되었다. 또한 본 연구에서는 perchloroethylene(PCE; 99.0 %, Janssen Chemical Co.)이 별도의 반응물로 이용되었다. 본 연구에서 반응물의 종류에 관계없이 반응물을 포함하는 혼합기체(780 ppm의 TCE 또는 330 ppm의 PCE 및 air)의 전체유량은 600 cm^3/min로 유지되었으며, 각 촉매의 활성은 기본적으로 30,000/hr의 반응기 공간속도에서 평가되었다.

반응물과 생성물은 FID 및 TCD가 부착된 가스 크로마토그래프(Hewllet Packard 5890A)를 사용하여 분석되었는데, 이때 반응물로 이용된 TCE와 PCE의 분석을 위하여 AT-1 Capillary Column을 설치하였다. 또한 주요 생성물로 관찰되는 CO_2 및 CO의 농도는 각각 Porapak Q와 Molecular Sieve 13X를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. TCE 제거반응에 대한 Pt 담지촉매의 활성

본 연구에서는 먼저 CVOCs의 산화반응에 우수한 것으로 알려져 있는 1 wt%의 Pt를 Al_2O_3, TiO_2, activated carbon, SiO_2-Al_2O_3, ZrO_2, NaY, HY, HM, ZSM-5와 같은 담체상에 담지하여 TCE의 제거활성을 조사하였다. Fig. 1은 activated carbon 및 고체산 담체상에 담지된 Pt 촉매의 TCE 전화율을 반응온도에 따라 도시한 것으로, 350 ℃까지의 반응온도에서 Pt/activated carbon 촉매가 다른 고체산에 담지된 Pt 촉매보다 높은 활성을 보여주고 있다. 또한 같은 고체산 담체 중에서도 TiO_2, SiO_2-Al_2O_3 및 ZrO_2에 담지된 촉매상에서 Pt/Al_2O_3보다 우수한 전화율이 관찰된다. 특히 activated carbon이 담체로 사용된 경우에는 그 자체의 열적 안정성을 고려하여 350 ℃ 이하의 반응온도에서 TCE 제거활성이 조사되었다. 이러한 결과로 볼 때, Pt의 담체로는 TiO_2가 효과적이라고 생각되며, 이는 각 촉매상에서 부산물로 관찰되는 PCE의 생성량에서도 확인할 수 있다.

Fig. 2는 각 촉매상에서 TCE 분해반응 중에 생성되는 PCE의 농도를 반응온도에 따라 나타낸 것인데, 350 ℃ 및 450 ℃의 반응온도에서 각각 85 및 145 ppm의 PCE가 Pt/activated carbon과 Pt/Al_2O_3 촉매상에서 관찰되었다. 그러나 TiO_2, SiO_2-Al_2O_3 및 ZrO_2에 담지된 Pt 촉매상에서는 전 반응온도에 걸쳐서 PCE의 발생량이 상대적으로 낮으며, Pt/TiO_2 촉매상에서 가장 낮은 농도의 PCE가 생성되었다. 일반

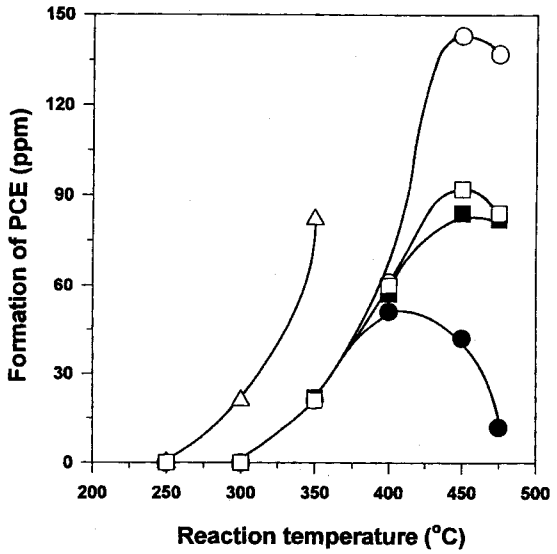

Fig. 2. The formation of PCE over supported-Pt catalysts: activated carbon(△), TiO_2(●), ZrO_2(□), SiO_2-Al_2O_3(■) and Al_2O_3(○). Reaction condition: TCE 780 ppm and air(balance).

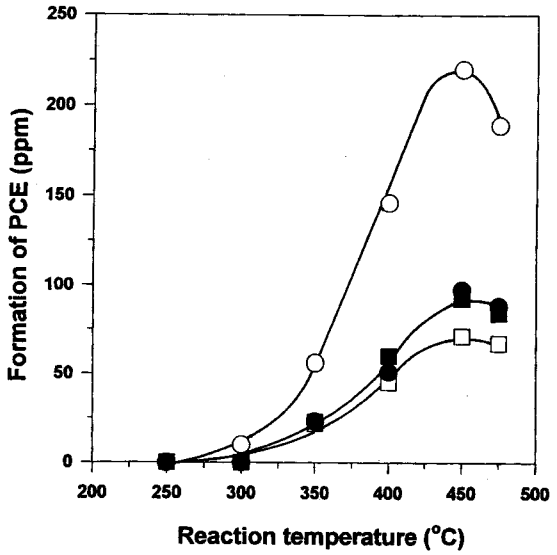

Fig. 4. The formation of PCE over zeolite supported-Pt catalysts: HM(●), HY(□), ZSM-5(■) and NaY(○). Reaction condition: TCE 780 ppm and air(balance).

적으로 TiO_2의 표면이 Al_2O_3보다 더 산성을 띠는 것으로 알려져 있는데, TCE 제거반응에서 생성되는 PCE의 농도를 서로 비교하여 보면 보다 산성을 띠는 담체가 효과적임을 알 수 있다. 결국 Fig. 1 및 2에서 관찰되었듯이, 반응 중에 생성되는 PCE의 농도와 담체의 열적 안정성을 고려할 때, TCE의 제거반응에 있어서 Pt의 담체로는 TiO_2가 가장 효과적임을 알 수 있다.

본 연구에서는 또한 Pt이 담지된 NaY, HM, HY, ZSM-5와 같은 제올라이트 촉매상에서 TCE의 분해활성 및 반응 동안에 생성되는 PCE의 농도를 조사하였다. Fig. 3에서 보듯이, 본 연구에서 사용된 제올라이트에 담지된 Pt 촉매들은 제올라이트의 종류에 관계없이 10 % 이내의 범위에서 비슷한 TCE 제거활성을 나타내며, 전 반응온도에서 Pt/ZrO_2 촉매와 거의 유사한 TCE 전화율이 관찰되었다. 또한 Pt이 담지된 제올라이트 촉매상에서도 반응 동안에 제올라이트의 종류에 따라 450 ℃의 반응온도에서 55-220 ppm의 PCE가 생성됨을

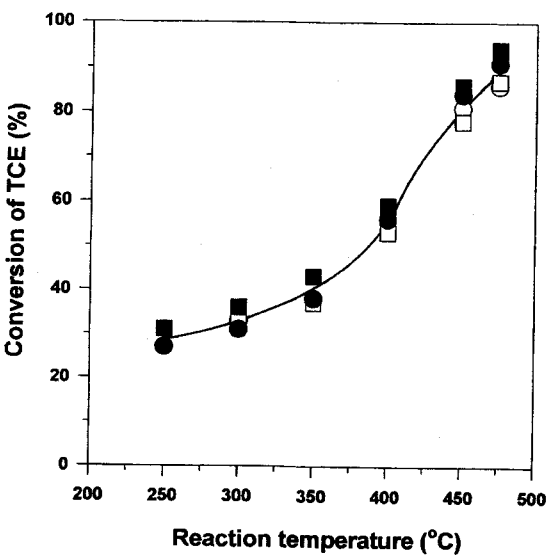

Fig. 3. The decomposition activity of TCE over zeolite supported-Pt catalysts: HM(●), HY(□), ZSM-5(■) and NaY(○). Reaction condition: TCE 780 ppm and air(balance).

Fig. 4에서 볼 수 있다. 특히 동일한 제올라이트 구조를 갖는 NaY와 HY의 TCE 제거활성은 비슷하지만, 450 ℃에서 반응 중에 관찰되는 PCE의 농도는 HY보다 NaY가 약 4배 정도 높은데, 이는 앞서의 TiO_2와 Al_2O_3의 경우처럼 보다 산성인 담체상에 Pt를 담지하는 것이 바람직하다는 것을 암시한다고 생각된다. 그러나, Imamura 등[18]에 의하여 확인되었듯이, 어떤 촉매상에서 CVOCs의 제거활성 및 선택도는 그 표면의 산성도에 의해서만 결정되지는 않을 것이다.

이상과 같이 Pt이 담지된 여러 촉매상에서 TCE 제거반응에 대한 그들의 활성과 반응 중에 관찰되는 PCE의 농도를 비교하였을 때, Pt이 담지된 activated carbon, 고체산 및 제올라이트 촉매상에서는 그 담체의 종류에 관계없이 PCE의 생성이 관찰되었다. 여러 촉매상에서 CVOCs 제거반응 동안에 PCE 뿐만 아니라 다른 여러 부산물들이 몇몇의 연구자들에 의해 관찰되었는데, 주로 phosgene($COCl_2$), PCE 또는 기타 염소를 함유하는 탄화수소 등임을 Table 2에서 알 수 있다. 특히 Al_2O_3에 담지된 Pt 및 PdO 촉매상에서 TCE 분해반응 중에 PCE가 생성되었는데[26, 27], 이는 본 연구에서 관찰된 결과와 잘 일치한다. 따라서 TCE 제거반응에 대한 촉매활성과 생성되는 부산물의 억제 측면에서 Pt/TiO_2 촉매가 가장 효과적이라고 할 수 있다. 그러나, TCE 분해반응으로부터 생성되는 HCl 및 Cl_2의 선택도 및 이들에 의한 Pt 촉매의 활성저하현상이 중요하게 고려되어야 할 것으로 생각된다.

3-2. TCE 제거반응에 대한 전이금속 산화물이 담지된 촉매의 활성

Pt이 담지된 촉매상에서는 담체의 종류에 관계없이 반응 부산물로 PCE가 생성되었고, 반응물인 TCE는 500 ℃ 이상의 반응온도에서 완전히 분해될 수 있었으며 Pt/TiO_2 촉매상에서 가장 우수한 반응활성이 관찰되었다. 따라서 본 연구에서는 TiO_2를 담체로 사용하여 제조된 여러 전이금속 산화물 촉매의 TCE 제거활성을 조사하였다.

Fig. 5는 TiO_2에 담지된 Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr과 같은 전이금속 산화물 촉매상에서 TCE 제거반응에 대한 각 촉매의 활성을 반응온도에 따라 도시한 것이다. NiO_x/TiO_2 촉매의 경우에는 250 ℃의 반응온도에서 약 30 %의 TCE 전화율이 관찰되며, 475 ℃까지 반응온도가 증가되어도 20 % 이내의 TCE 전화율 증가가 얻어질만큼 TCE 제

Table 2. Formation of by-products containing chlorine during the catalytic decomposition of CVOCs

Catalyst	Reactant	By-product	Ref.
Pt-washcoated ceramic honeycomb	1,1,1-trichloroethane	1,1-$C_2H_2Cl_2$	[2]
	carbon tetrachloride	$COCl_2$	[2]
	methylene chloride	$COCl_2$	[2]
	trichloroethylene	$COCl_2$	[2]
	chloroform	$COCl_2$	[2]
$MnO_2/CuO/Na_2CO_3$	trichloroethylene	CH_2Cl_2	[20]
Metal halides/SiO_2	methylene chloride	$CHCl_3$ and CCl_4	[21]
Cr_2O_3/SiO_2	methylene chloride	$CHCl_3$ and CCl_4	[21]
CuO/SiO_2	methylene chloride	$CHCl_3$ and CCl_4	[21]
Co_3O_4/SiO_2	methylene chloride	$CHCl_3$ and CCl_4	[21]
MnO_2/SiO_2	methylene chloride	$CHCl_3$ and CCl_4	[21]
$CuCl/KCl/SiO_2$	1,2-dichloroethane	$C_2H_3Cl_3$, $C_2H_2Cl_4$ and $C_2H_2Cl_2$	[21]
$CuCl/KCl/SiO_2$	1,2-dichlorobenzene	polychlorinated biphenyl($C_{12}HCl_9$)	[21]
Pt/Al_2O_3	trichloroethylene	C_2Cl_4	[26]
PdO/Al_2O_3	trichloroethylene	C_2Cl_4	[27]
Cr_2O_3-impregnated Co-, Cr- and Mn-Y	carbon tetrachloride	$COCl_2$	[28, 29]
H-, Na- and Co-Y	carbon tetrachloride	$COCl_2$	[29]
Noncatalytic combustion	trichloroethylene	C_2Cl_2, C_2Cl_4, CCl_4, $CHCl_3$ and $COCl_2$	[30, 31]

거반응에 대하여 효과적이지 못하다. 또한 TiO_2에 담지된 CuO_x, CoO_x 및 FeO_x 촉매들은 400 ℃ 이상의 반응온도에서 NiO_x/TiO_2 촉매보다는 높은 TCE 전화율을 나타내지만, 앞에서 관찰된 Pt 촉매들과 비슷하게 400 ℃ 이하의 반응온도에서 비교적 낮은 활성을 보여주고 있다. 그러나 CrO_x/TiO_2 촉매상에서는 전 반응온도에 걸쳐서 다른 전이금속 산화물 촉매보다 대단히 우수한 TCE 전화율이 관찰된다. 즉 330 ℃ 이상의 반응온도에서 80 % 이상의 TCE 전화율이 얻어지며, 400 ℃ 이상의 반응온도에서는 780 ppm의 TCE가 거의 100 % 제거될 수 있었다.

전이금속 산화물 촉매상에서 TCE 제거반응 동안에 반응 부산물인 PCE의 생성정도는 전이금속의 종류에 따라 크게 영향을 받는다는 것을 Fig. 6에서 알 수 있다. TiO_2에 담지된 CuO_x 촉매는 반응온도의 증가와 더불어 PCE의 생성도 직선적으로 증가하여 475 ℃에서는 약 90 ppm의 PCE가 관찰되는데, 이러한 사실은 비록 TCE 제거율이 NiO_x나 FeO_x보다 높을지라도 CVOCs 제거용 촉매로는 적절하지 않다는 것을 의미한다. 또한 전 반응온도에 걸쳐서 가장 낮은 TCE 전화율이 관찰되었던 NiO_x/TiO_2 촉매상에서 PCE는 생성되지 않으며, 비교적 높은 전화율을 보인 MnO_x/TiO_2에서는 10 ppm 이하의 PCE가 관찰된다. TCE 제거반응에 대하여 가장 우수한 활성을 보이는 CrO_x/TiO_2 촉매상에서 PCE는 전혀 생성되지 않았으며, 이러한 결과로부터 CrO_x/TiO_2 촉매가 TCE 제거반응에 대하여 가장 적합하다는 것을 알 수 있다. 물론 Table 2에서 보듯이 반응 부산물의 종류는 사용되는 촉매와 반응물에 크게 의존하므로 CrO_x/TiO_2 촉매상에서 TCE와 PCE 이외에 다른 CVOCs 및 그들의 혼합물을 사용할 때에 생성 가능한 반응 부산물, 즉 $COCl_2$나 CCl_4의 생성여부가 추가적으로 확인되어야 할 것이다.

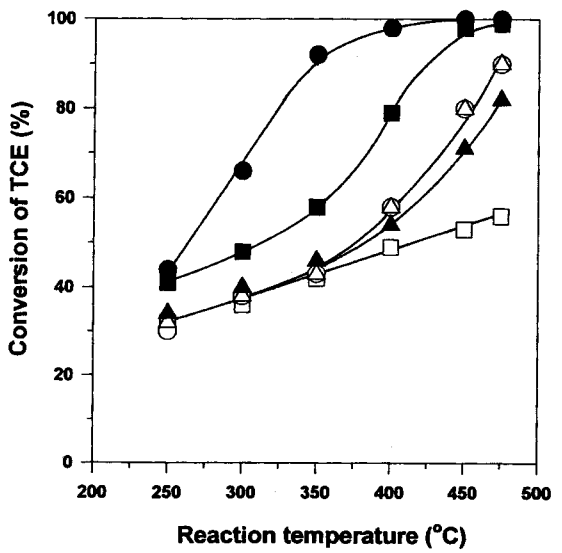

Fig. 5. The decomposition activity of TCE over the metal oxide catalysts supported on TiO_2: CrO_x(●), MnO_x(■), CoO_x(△), CuO_x(○), FeO_x(▲) and NiO_x(□). Reaction condition: TCE 780 ppm and air (balance).

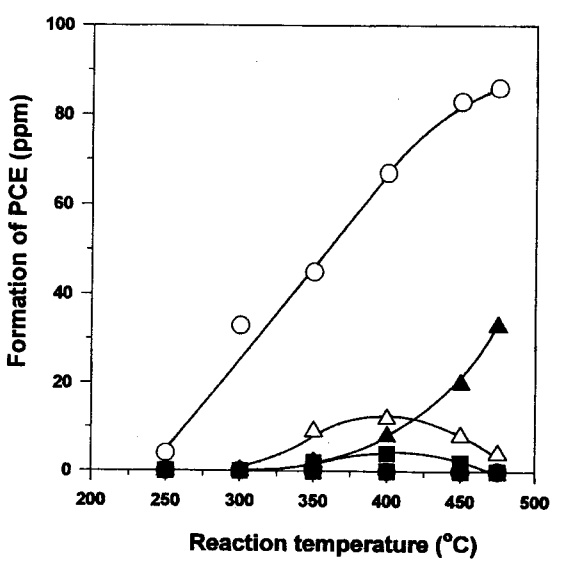

Fig. 6. The formation of PCE over the metal oxide catalysts supported on TiO_2: CrO_x(●), MnO_x(■), CoO_x(△), CuO_x(○), FeO_x(▲) and NiO_x(□). Reaction condition: TCE 780 ppm and air (balance).

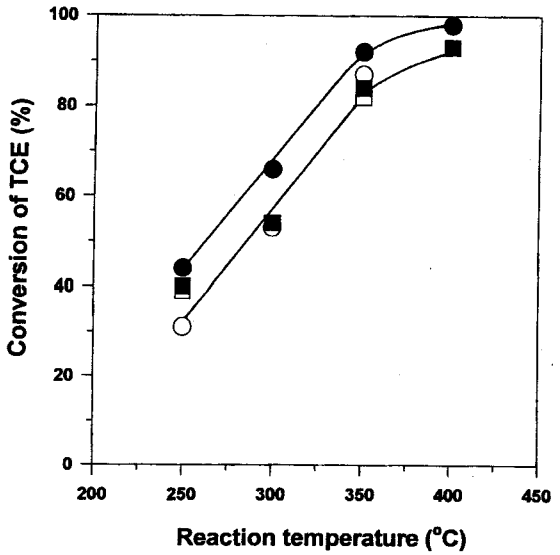

Fig. 7. The decomposition activity of TCE over supported-CrO_x catalysts: TiO_2(●), HY(■), activated carbon(□) and Al_2O_3(○). Reaction condition: TCE 780 ppm and air(balance).

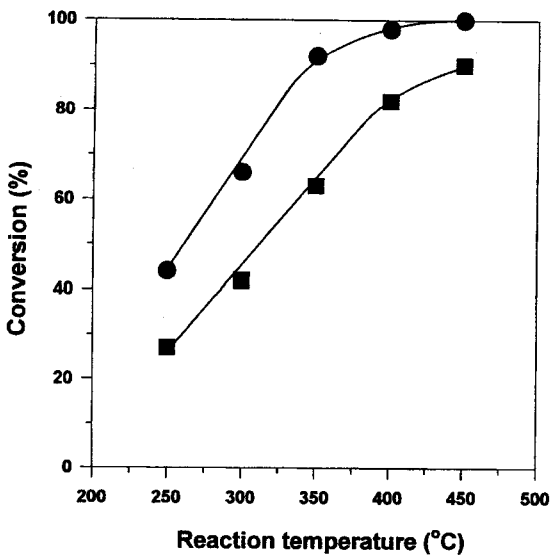

Fig. 8. The activity of CrO_x/TiO_2 catalyst for the decomposition reaction of TCE(●) and PCE(■). Reaction condition: TCE 780 or PCE 330 ppm and air(balance).

TCE 제거반응에 대하여 가장 우수한 CrO_x/TiO_2 촉매를 이미 상업촉매로 널리 이용되는 CrO_x/Al_2O_3 촉매와 비교하기 위하여 Al_2O_3에 담지된 CrO_x 촉매를 제조하였으며, 또한 다른 담체를 사용하여 그 활성을 고찰하였다. Fig. 7에서는 Al_2O_3, HY 및 activated carbon에 1 wt%의 CrO_x이 담지된 촉매들의 TCE 분해활성을 보여주고 있다. CrO_x/TiO_2 촉매를 제외한 각 촉매의 TCE 전화율은 전 반응온도에 걸쳐 약 5 % 이내의 범위에서 비슷하게 관찰되고, 세 촉매 모두 CrO_x/TiO_2 촉매보다 약 10 % 정도 낮은 활성을 나타내고 있다. 특히 반응 중에 CrO_x이 담지된 촉매상에서 담체의 종류에 상관없이 반응 부산물로서 PCE의 생성은 관찰되지 않았다. 이는 촉매의 담체보다는 담지된 금속의 종류에 따라 PCE의 생성여부가 결정된다는 것을 강하게 시사한다고 볼 수 있다. 또한 본 연구에서 개발된 TCE 제거반응을 위한 CrO_x/TiO_2는 상업촉매로 널리 이용되는 CrO_x/Al_2O_3보다 우수함을 확인할 수 있다.

3-3. CrO_x/TiO_2 촉매상에서 TCE 제거반응에 대한 반응변수들의 영향

3-3-1. PCE의 분해활성

본 연구에서는 TCE 분해반응에 대하여 가장 우수한 활성이 관찰된 CrO_x/TiO_2 촉매상에서 TCE 전화율에 미치는 여러 반응조건들을 고찰하였다. 먼저 반응 부산물로 생성되는 PCE의 분해활성을 알아보기 위하여 반응물로 330 ppm의 PCE가 사용되었는데, Fig. 8에서 볼 수 있듯이 CrO_x/TiO_2 촉매상에서 TCE에 비하여 PCE가 더 분해되기 어렵다는 것을 알 수 있다. 즉 400 ℃의 반응온도에서 TCE는 거의 100 %까지 제거되지만, 같은 온도에서 PCE의 경우에는 약 80 % 정도만 분해되며 전 반응온도에서 TCE의 전화율보다 약 15-30 % 정도 낮은 전화율을 나타내고 있다.

세라믹 하니콤에 washcoating된 Pt[2], Pt/Al_2O_3[8], Hopcalite[11] 촉매상에서도 비슷한 분해활성을 얻기 위해서 PCE는 TCE에 비하여 약 50-60 ℃ 정도 높은 반응온도가 요구되는 것으로 알려져 있는데, 본 연구에서도 유사한 경향이 관찰되었다. 또한 PCE는 dioxine의 simulant로 사용되므로 CrO_x/TiO_2 촉매를 이용하여 dioxine을 제거할 수 있는 가능성을 본 연구로부터 확인할 수 있었다.

3-3-2. 반응시간에 따른 TCE 제거활성의 변화

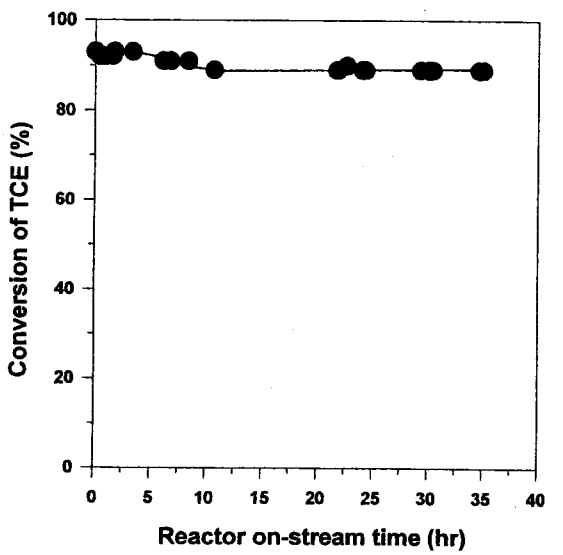

Fig. 9. The longevity of CrO_x/TiO_2 catalyst for the decomposition reaction of TCE at 350 ℃. Reaction condition: TCE 780 ppm and air(balance).

일반적으로 어떤 촉매를 이용하여 배기가스내에 포함된 CVOCs를 제거하는 경우에는 촉매의 활성이 점차 감소하는 현상이 알려져 있는데[24], 본 연구에서는 반응 동안에 CrO_x/TiO_2 촉매의 반응시간에 따른 활성변화를 조사하였다. Fig. 9에서 보듯이, 350 ℃의 반응온도에서 반응 초기에 90 % 이상의 TCE 전화율이 거의 3시간 동안 유지된 후에, 약 10시간까지 5 % 정도 이내의 전화율 감소가 관찰되지만, 추가적인 활성저하없이 35시간까지도 약 87 %의 TCE 전화율이 그대로 유지되고 있다.

CVOCs의 분해반응 동안에 촉매의 활성감소는 반응 중에 생성된 HCl 및 Cl_2에 의한 활성점의 피독 또는 이들과 촉매간의 반응에 의한 촉매 그 자체의 물리화학적인 변화 및 반응으로부터 생성되는 또 다른 CVOCs에 의해서 일어날 수 있다[12, 16, 22-25]. 이러한 요인에 의해 일어나는 활성저하현상은 촉매의 종류, CVOCs의 종류와

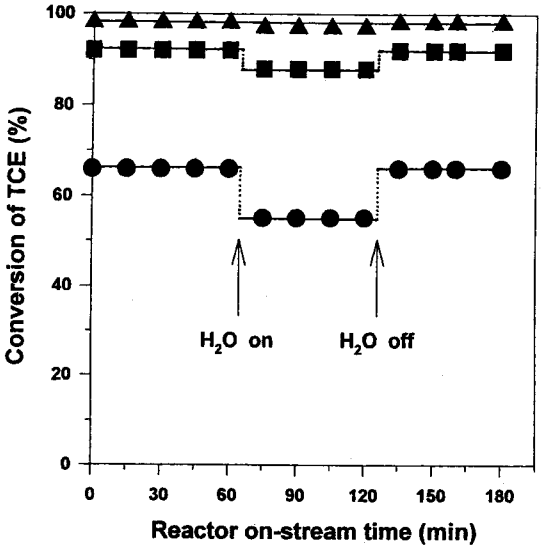

Fig. 10. The effect of H_2O on the decomposition activity of TCE over CrO_x/TiO_2 catalyst as a function of reaction temperature: 300(●), 350(■) and 400 ℃(▲). Reaction condition: TCE 780 ppm, H_2O 3.4 % and air(balance).

그 공급농도, 반응온도 및 반응물에 H_2O의 존재여부에 따라 심하게 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서 행하여진 고찰과 더불어 TCE의 농도와 반응온도에 따른 TCE 전화율의 변화, 생성물 분포 및 HCl과 Cl_2의 선택도가 추가적으로 연구되어야 보다 명확한 고찰이 될 수 있을 것이다.

3-3-3. TCE 제거반응에 대한 H_2O의 영향

TCE가 포함된 배기가스 중에는 통상적으로 2-18 % 수준의 H_2O가 함께 존재하는데, 이러한 H_2O가 CrO_x/TiO_2 촉매상에서 TCE 제거반응에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 780 ppm의 TCE와 함께 3.4 %의 H_2O를 주입하여 이에 따른 촉매활성의 변화를 관찰하였다. Fig. 10에서 보듯이, CrO_x/TiO_2 촉매상에서 TCE 제거반응에 대한 H_2O의 영향은 반응온도에 따라 결정된다. 즉 300 ℃의 반응온도에서는 H_2O의 주입과 동시에 약 15 % 정도의 전화율 감소가 관찰되지만, 반응온도가 증가되면서 그 감소의 정도가 점차적으로 완화되어 400 ℃에서는 H_2O의 공급과 관계없이 거의 일정한 촉매활성을 보여주고 있다. 또한 이와 유사한 현상이 반응물로 TCE 대신에 PCE를 사용할 경우에도 관찰되었다.

300 및 350 ℃의 반응온도에서 반응기내로 H_2O를 일정한 시간 동안 공급한 후에 다시 그 공급을 중단할 경우, CrO_x/TiO_2 촉매상에서 TCE 제거활성은 완전히 가역적으로 관찰되었다. 이러한 사실은 공급된 H_2O가 촉매의 표면을 화학적으로 변화시키는 것이 아니라 단순히 H_2O와 TCE간의 경쟁적인 흡착에 의하여 활성이 감소된다는 것을 암시하고 있다. 이러한 경쟁적인 흡착에 의한 활성감소의 가능성은 Co-Y 촉매상에서 CH_2Cl_2 및 CCl_4의 분해반응을 연구한 Ramachandran 등[29]에 의해서도 제안되었으며, 또한 H_2O에 의한 활성저하현상은 반응물의 종류에 크게 의존함을 보고하였다. 그러나, 촉매를 이용하여 CVOCs를 제거하는 경우에 반응물에 공존하는 H_2O는 Deacon 반응에 의하여 반응 중에 생성되는 Cl_2를 HCl로 변환시킴으로써 촉매상에 Cl_2의 흡착 또는 촉매와의 반응에 의한 활성저하를 완화시키는 역할을 하거나 반응 중에 부산물로 $COCl_2$ 또는 다른 CVOCs의 생성을 억제하는 긍정적인 측면도 있는 것으로 알려져 있다[2, 26, 27, 29].

3-3-4. TCE 제거반응에 대한 CrO_x 담지량의 영향

Fig. 11에서 보듯이, CrO_x의 담지량에 따른 TCE 제거반응에 대한 촉매활성을 관찰하였을 때, 250 ℃의 반응온도에서는 그 담지량에 따른 TCE 전화율의 변화가 명확하게 구별되지 않으나, 300 및 350 ℃의 반응온도에서 10 wt%까지는 점차적으로 증가하여 각각 약 80 및 100 %의 TCE 전화율을 얻을 수 있었으며 그 이상의 담지량에서는 더 이상의 전화율 증가가 관찰되지 않는다. 따라서 TCE 분해반응을 위한 CrO_x/TiO_2 촉매의 최적 담지량은 약 10 wt%가 적당한 것으로 생각된다. TiO_2 표면에 존재하는 CrO_x의 담지량과 반응활성간의 관계를 보다 명확하게 살펴보기 위하여 Fig. 11에 주어진 TCE 전화율을 각 담지량에 대하여 반응속도 및 단위 CrO_x 몰 당 반응속도로 나타내면 Fig. 12와 같다. CrO_x의 담지량이 5 wt%에 이르면 TOF는 1 wt%에 비하여 약 5배 정도 감소하며, 그 제거반응에 대한 반응속도도 감소하는 경향을 보여주고 있다. 한편 TiO_2에 담지된 CrO_x의 담지량에 따라 2θ=33.6에서 XRD 피크의 변화를 조사하였을 때, 5 wt%까지는 결정성의 피크가 나타나지 않았으나 10 wt%에서부터는 그 피크가 관찰되었다. 이는 10 wt%에서부터 TiO_2 표면에 α-Cr_2O_3가 형성된다는 것을 의미하며, 이러한 이유 때문에 Fig. 12에서 보듯이

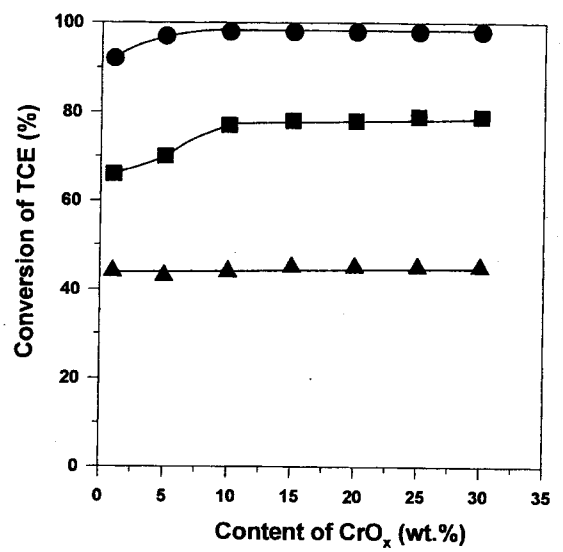

Fig. 11. Effect of CrO_x content of CrO_x/TiO_2 catalyst on the decomposition activity of TCE: 250(▲), 300(■) and 350(●). Reaction condition: TCE 780 ppm and air(balance).

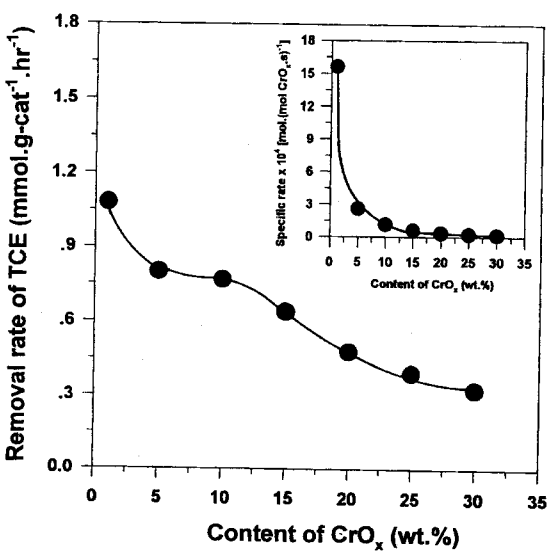

Fig. 12. Reaction rate for TCE decomposition at 300 ℃ over CrO_x/TiO_2 catalyst as a function of impregnated CrO_x content.

10 wt% 이상에서 TCE 제거반응에 대한 반응속도가 추가적으로 감소하는 것으로 생각된다.

3-4. CrO_x/TiO_2 촉매상에서 TCE 제거반응에 대한 반응속도론

CrO_x/TiO_2 촉매상에서 TCE 분해반응에 대한 반응속도식을 유도하기 위하여 먼저 반응기내에 공급되는 TCE의 농도를 780-1,650 ppm까지 변화시키면서 그 촉매의 TCE 전화율을 관찰하였을 때, 그 전화율의 농도 의존성은 발견되지 않았다. 따라서 CrO_x/TiO_2 촉매상에서 TCE 제거반응은 TCE의 농도에 대하여 1차 반응임을 알 수 있었다. 또한 20/30 mesh에서부터 80/100 mesh까지의 각 촉매입자 크기에 대해 구형으로 가정하여 구한 Thiele modulus와 effectiveness factor간의 관계에서 0.98-1.0의 effectiveness factor를 보임에 따라 CrO_x/TiO_2 촉매상에서 TCE 제거반응은 internal diffusion에 영향을 받지 않았다. 따라서, 본 연구에서 사용된 60/70 mesh의 촉매상에서 TCE 분해반응의 속도론적 변수가 순수한 반응속도식 유도에 합당함을 알 수 있었다.

CrO_x/TiO_2 촉매상에서 TCE 제거반응에 대한 반응속도식에서 반응속도 상수 및 활성화 에너지를 알아보기 위하여 공간속도를 변화시켜가면서 TCE 전화율을 측정하였다. Fig. 13에서 보듯이, 공간속도의 증가와 함께 그 전화율은 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 CrO_x/TiO_2 촉매상에서 TCE가 제거되는 반응속도식은 그 농도에 대하여 1차로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-\frac{dC_{TCE}}{d\tau} = kC_{TCE} \quad (1)$$

식 (1)을 반응기 체류시간 및 TCE의 농도변화에 대하여 적분하면,

$$\ln(1 - X_{TCE}) = -k\tau \quad (2)$$

와 같고, 이 식을 이용하여 Fig. 13에서 얻어진 각 반응온도에서의 TCE 전화율을 반응기 체류시간에 대하여 표현하면, TCE 농도에 대하여 1차 반응임을 확인할 수 있는 Fig. 14를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 반응물과 함께 공급되는 O_2의 농도가 상대적으로 높을 경우에 여러 촉매상에서 CVOCs 제거반응에 대한 반응속도식은 CVOCs의 농도에 대하여 1차 함수로 잘 표현될 수 있다는 기존의 연구들과

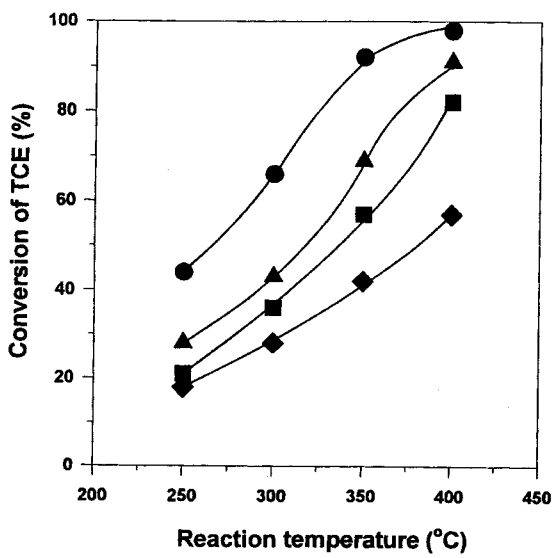

Fig. 13. Effect of the reactor space velocity on the decomposition activity of TCE over CrO_x/TiO_2 catalyst: 30,000(●), 60,000(▲), 100,000(■) and 150,000 hr^{-1}(◆). Reaction condition: TCE 780 ppm and air(balance).

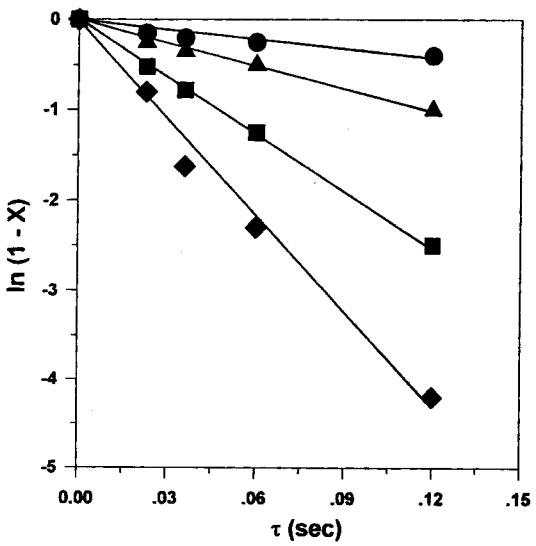

Fig. 14. First order plot for TCE decomposition over CrO_x/TiO_2 catalyst: 250(●), 300(▲), 350(■) and 400 ℃(◆).

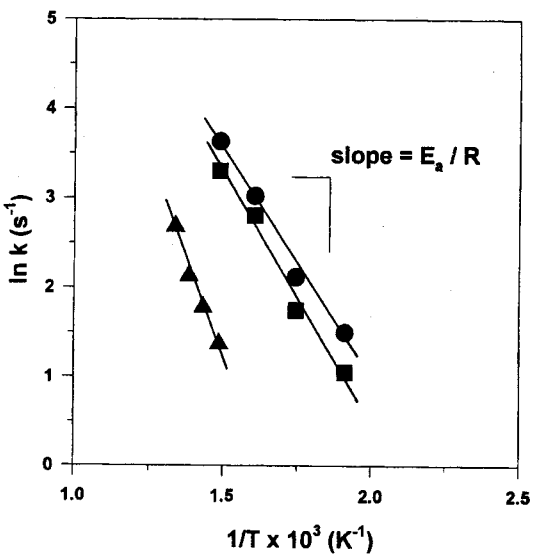

Fig. 15. Temperature dependence of the first order reaction rate constant for TCE decomposition over CrO_x/TiO_2(●), CrO_x/Al_2O_3(■) and Pt/Al_2O_3(▲) catalysts.

잘 일치하고 있다[13, 21, 26, 27].

또한 Fig. 14로부터 구한 각 반응온도에서의 겉보기 반응속도 상수와 그 반응온도에 대해서는 Fig. 15와 같은 온도의존성이 성립되며, 이로부터 얻어진 1 wt% CrO_x/TiO_2 촉매상에서 TCE 제거반응의 활성화 에너지는 약 9.7 kcal/mol임을 알 수 있었다. 또한 본 연구에서는 CrO_x/TiO_2 촉매의 경우와 비슷한 방법으로 CrO_x/Al_2O_3 및 Pt/Al_2O_3 촉매상에서도 그 반응에 대한 활성화 에너지를 비교할 수 있었는데, 그 값들은 Table 3에서 찾아 볼 수 있다. CrO_x/TiO_2와 비교하여 볼 때, 동일한 CrO_x 촉매일지라도 그 담체에 따라 촉매의 활성화 에너지가 달라지며, TCE 제거반응에 있어서 CrO_x/TiO_2 촉매가 여타의 촉매에 비하여 우수한 활성을 보이는 이유가 될 것이다.

기존의 연구결과와 비교하여 볼 때, 본 연구에서 얻어진 Pt/Al_2O_3 촉매상에서 TCE 제거반응에 대한 16.3 kcal/mol의 활성화 에너지는 Wang 등[26]에 의하여 보고된 값과 거의 일치한다. 그러나, CrO_x/Al_2O_3 촉매상에서는 동일한 반응에 대하여 11.1 kcal/mol의 활성화 에너지

Table 3. Activation energy of the oxidative catalytic decomposition of CVOCs

Catalyst	Reactant	Activation energy (kcal/mol)	Ref.
CrO_x/TiO_2	trichloroethylene	9.7	This work
CrO_x/Al_2O_3	trichloroethylene	11.1	This work
Pt/Al_2O_3	trichloroethylene	16.3	This work
CrO_x/Al_2O_3	trichloroethylene	24.7[a]	[12]
CrO_x/Al_2O_3	trichloroethylene dichloromethane 1,2-dichloroethane 1,1-dichloroethylene	20-25[a]	[17]
CrO_3/Carbon	methylene chloride	11.0	[19]
$CuCl/KCl/SiO_2$	methylene chloride	26.0	[21]
Pt/Al_2O_3	trichloroethylene	19.4	[26]
PdO/Al_2O_3	trichloroethylene	34.0	[27]
H-, Cr- and Ce-Y	methylene chloride	10.2±3.1 16.0±3.9[a]	[32]

[a]using a humidified air condition.

를 갖는데, 이러한 값은 Manning[12] 및 Agarwal 등[17]에 의해 계산된 값보다 2배 이상 낮은 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 기존의 연구에서 TCE 제거반응을 위한 산소의 공급원으로 humid air를 사용했기 때문이다. 즉 Chatterjee와 Greene[32]에 의해 보고되었듯이, humid air를 산소의 공급원으로 사용할 때가 dry air를 사용하는 경우보다 약 3-10 kcal/mol 정도 높은 활성화 에너지를 나타내었다.

4. 결 론

Pt 촉매상에서 TCE 제거반응은 담체의 종류에 관계없이 반응 생성물로서 PCE의 생성이 관찰되었으나, CrO_x/TiO_2 촉매상에서는 PCE와 같은 부산물이 관찰되지 않았으며 가장 우수한 TCE 제거활성을 얻을 수 있었다. 또한 dioxine 제거연구에서 simulant로 사용되기도 하는 PCE를 반응물로 사용한 경우에도 높은 촉매활성이 관찰되었다. 약 10 wt% 정도의 CrO_x가 TiO_2에 담지될 때, 최적의 TCE 제거활성을 얻을 수 있으며, TCE 제거반응에 대한 반응속도식은 TCE 농도에 대하여 1차 함수로 잘 표현되고 그 반응에 대한 활성화 에너지는 9.7 kcal/mol로서 다른 촉매에 비해서 낮음을 알 수 있다.

사용기호

C_{TCE} : concentration of TCE [mol · cm^{-3}]
k : apparent reaction rate constant [sec^{-1}]
X_{TCE} : conversion of TCE
τ : reactor space time [sec]

참고문헌

1. Chadha, N. and Parmele, C. S.: *Chem. Eng. Prog.*, **89**(1), 37(1993).
2. Windawi, H. and Wyatt, M.: *Platinum Metals Rev.*, **37**, 186(1993).
3. Ruddy, E. N. and Carroll, L. A.: *Chem. Eng. Prog.*, **89**(7), 28 (1993).
4. Armor, J. N.: *Appl. Catal. B*, **5**, N25(1995).
5. Martin, A. M., Nolen, S. L., Gess, P. S. and Baesen, T. A.: *Chem. Eng. Prog.*, **88**(12), 53(1993).
6. Rogers, R. D. and McFarlane, J. C.: *Environ. Monit. Assess.*, **1**, 155(1981).
7. Estes, T. J., Shah, R. V. and Vilker, V. L.: *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 377(1988).
8. Bond, G. C. and Sadeghi, N.: *J. Appl. Chem. Biotech.*, **25**, 241 (1975).
9. Wang, Y., Shaw, H. and Farrauto, R. J.: *ACS Symp. Ser.*, 125(1992).
10. Muller, H., Deller, K., Despeyroux, B., Peldszus, E., Kammerhofer, P., Kuhn, W., Spielmannleitner, R. and Stoger, M.: *Catal. Today*, **17**, 383(1993).
11. Musick, J. and Williams, F. W.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **13**, 175(1974).
12. Manning, M. P.: *Hazardous Waste*, **1**, 41(1984).
13. Weldon, J. and Senkan, S. M.: *Combust. Sci. Technol.*, **47**, 229 (1986).
14. Subbanna, P., Greene, H. and Desal, F.: *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 557(1988).
15. Hung, S. L. and Pfefferle, L. D.: *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1085 (1989).
16. Agarwal, S. K., Spivey, J. J., Howe, G. B., Butt, J. B. and Marchand, E.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 475(1991).
17. Agarwal, S. K., Spivey, J. J. and Butt, J. B.: *Appl. Catal. A*, **82**, 259(1992).
18. Imamura, S., Tarumoto, H. and Ishida, S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1449(1989).
19. Petrosius, S. C., Drago, R. S., Young, V. and Grunewald, G. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6131(1993).
20. Stenger, Jr., H. G., Buzan, G. E. and Berty, J. M.: *Appl. Catal. B*, **2**, 117(1993).
21. Lago, R. M., Green, M. L. H., Tsang, S. C. and Odlyha, M.: *Appl. Catal. B*, **8**, 107(1996).
22. Lindberg, R. C., Reedy, J. D. and Yang, K.: U.S. Patent 4059683 (1977).
23. Mendyka, B. and Rutkowski, J. D.: *Environ. Prot. Eng.*, **10**, 5 (1984).
24. Spivey, J. J. and Butt, J. B.: *Catal. Today*, **11**, 465(1992).
25. Christian, J. G. and Johnson, J. E.: *Int. J. Air Water Pollut.*, **9**, 1 (1965).
26. Wang, Y., Shaw, H. and Farrauto, R. J.: *ACS Symp. Ser.*, **495**, 125 (1992).
27. Yu, T.-C., Shaw, H. and Farrauto, R. J.: *ACS Symp. Ser.*, **495**, 141 (1992).
28. Chatterjee, S., Greene, H. L. and Park, Y. J.: *J. Catal.*, **138**, 179 (1992).
29. Ramachandran, B., Greene, H. L. and Chatterjee, S.: *Appl. Catal. B*, **8**, 157(1996).
30. Bose, D. and Senkan, S. M.: *Combust. Sci. Technol.*, **35**, 187(1983).
31. Chang, W. D., Karra, S. B. and Senkan, S. M.: *Combust. Sci. Technol.*, **49**, 107(1983).
32. Chatterjee, S. and Greene, H. L.: *J. Catal.*, **130**, 76(1991).