

Ce가 첨가된 Mn-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 톨루엔의 촉매 산화 반응

천태진 · 김혜진 · 최성우[†]

계명대학교 환경과학과

(2004년 12월 17일 접수, 2005년 5월 17일 채택)

Catalytic Oxidation of Toluene over Mn-Ce/ γ -Al₂O₃ Catalyst Doped with Ce

Tae-Jin Cheon · Hye-Jin Kim · Sung-Woo Choi[†]

Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University

ABSTRACT : Catalytic oxidation of toluene on the manganese oxide catalysts and manganese-cerium oxide catalysts was investigated. The catalysts were characterised by X-ray diffraction(XRD), thermo gravimetric analyzer(TGA), toluene-temperature program reduction(Toluene-TPR). We found that the optimal manganese content was 18.2 wt.% and the optimal cerium content was 10.0 wt.% at catalytic oxidation of toluene. It is shown that ceria improves the activity of manganese oxide phases. From the XRD results, it was estimated that MnO₂ phase was active site in the monometallic and bimetallic catalysts. From the TGA and Toluene-TPR results, it show that ceria improves the mobility of the lattice oxygen, adequate oxidation state of the active phase, reduction ability at low temperature, and re-oxidation of the active site.

Key Words : Catalytic Oxidation, Toluene, Manganese Oxide, Toluene-TPR

요약 : 망간 산화물 촉매, 망간-세륨 산화물 촉매에서 톨루엔의 촉매 산화에 대하여 조사 하였다. XRD, TGA, 톨루엔-TPR 분석을 통해 촉매의 특성을 조사하였다. 톨루엔 산화반응에 있어서 망간 18.2 wt.% 세륨 10.0 wt.%이 적절한 비율인 것으로 나타났다. 그리고 세리아가 망간 산화물에서의 활성을 증진 시키는 것으로 보여진다. XRD결과 MnO₂가 활성 자리인 것으로 추측된다. TGA, 톨루엔-TPR결과 세리아가 격자 산소의 이동성, 활성자리의 적절한 상화 상태, 저온에서의 환원능력 및 활성자리의 재산화 능력을 증진 시키는 것으로 사료된다.

주제어 : 촉매 산화, 톨루엔, 망간 산화물, 톨루엔-TPR

1. 서론

대기 오염의 종류에는 분진, 황산화물, 질소산화물, CFC (Chloro Fluoro Carbon), 할로겐화합물, 납, 이산화탄소와 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)등이 있다.¹⁾

이중 VOCs는 일반적으로 탄소와 수소로 이루어졌으며, 분자 속에 염소, 황, 질소 등을 포함하며, 각각의 독특한 성질과 특성을 갖는 수백 종의 화합물로 존재 한다.²⁾

VOCs는 질소산화물과 반응하여 광화학적 스모그를 형성 하며, 대류권의 오존층을 파괴하고,³⁾ 광 산화물을 생성하여 두통, 눈, 코 및 기관지를 자극하여 부어오르게 한다.⁴⁾ 이러한 VOCs는 자동차, 화학 및 석유산업, 섬유 코팅공정에서의 증발, 드라이클리닝 등에서 인위적으로 배출되므로 이에 대한 대기오염 방지기술이 필요하다.⁵⁾

현재 VOCs를 제어하기 위해 열 소각(고온산화), 촉매 산

화, 흡착, 흡수, 냉각응축 등의 기술이 사용된다. 이 중 촉매 산화 기술은 VOCs를 제어하기 위한 가장 효과적인 기술로 알려져 있다. 또한 열 소각보다 많은 이점을 갖고 있으며, 크게 다음과 같이 4가지 정도를 들 수 있다. 첫째, 열 소각 비해 저온에서 운전할 수 있어 질소산화물, 디 벤조 퓨란 및 다이옥신과 같은 고온에서 생성되는 부산물이 발생하지 않는다. 둘째, 열 소각의 경우, 저 농도 VOCs를 함유한 배출 가스는 연소 온도를 유지하기 위한 충분한 반응열이 없어 외부에서 이들을 산화시키기 위해 보조연료를 공급해야 하므로 운전비가 많이 드는 단점이 있으나, 촉매 산화 반응 시 촉매에 의해 활성화 에너지가 낮아져 화염 연소보다 낮은 반응온도(250-400℃)에서 활성반응이 일어나 운전비용이 절감된다. 셋째, 적용범위가 넓고 간단한 시스템에 의해 설비확장이 용이하며 반응 후 폐열을 활용할 수 있는 장점이 있다. 마지막으로 VOCs에 대하여 99% 이상의 우수한 제거 효율을 보여 준다.⁶⁾

지금까지 촉매 산화 기술에 많이 연구된 귀금속 촉매(Pt, Pd, Rh, Au, 그리고 Ag)는 VOCs 제어에 있어서 매우 우수한 활성을 보여주었다.⁷⁻¹⁰⁾ 그러나 고가의 귀금속은 경제적인 문제로 사용에 있어 매우 제한적이다. 이러한 문제점을

[†] Corresponding author
E-mail: swchoi@kmu.ac.kr
Tel: 053-580-5245

Fax: 053-580-5385

해결하기 위하여 최근에는 귀금속 촉매와 유사한 성능을 가지면서 저렴한 일반 금속을 중심으로 VOCs 제어에 우수한 촉매를 개발하기 위한 연구가 활발히 수행되고 있다.

다양한 금속 산화물들은 VOCs의 촉매산화에 활성이 있는 것으로 알려져 있다. 촉매산화 반응기술의 개발을 위해 첨가되어지는 금속 산화물로는 크롬 산화물, 코발트 산화물, 바나듐 산화물, 구리 산화물 및 망간 산화물 등이 있으며,^{11~13)} 이들 금속 산화물들을 제조하여 우수한 활성 반응을 나타내는 촉매 개발이 수행되고 있다. 이 중 망간산화물은 다가의 금속 산화물로서 CO, 탄화수소(hydrocarbon, HC)의 산화 및 NO_x의 선택적 환원반응에 우수한 활성을 나타내는 촉매로 잘 알려져 있다.^{14~16)} 또한 삼원촉매의 활성을 넓혀주는 산소 저장 화합물의 기능을 갖고 있으며, 세륨 산화물과 같이 산소흡착 및 탈착거동이 매우 우수하다고 보고되었다.^{17,18)} 최근에는 산화반응에 망간 산화물과 다양한 금속 및 귀금속 촉매를 함께 제조하여 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{19~21)}

따라서 본 연구에서는 산업 활동에서 유기용제로 많이 사용되는 톨루엔을 대상으로 저온 산화 활성이 높으며 귀금속 촉매와 유사한 성능을 나타내는 촉매의 개발을 위해 다가의 금속 산화물인 망간 산화물에 산소 저장 능력이 뛰어난 세륨을 첨가하여 촉매 반응 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 촉매 제조

촉매 제조는 Mn(NO₃)₂ · xH₂O(Aldrich, 98%)를 전구물질로 사용하여 과잉 용액 함침법(excess solution impregnation)으로 γ-Al₂O₃(Aldrich, 155 m²/g) 담체에 담지 하였다. 우선 전구물질을 증류수에 녹인 후 γ-Al₂O₃ 담체를 넣어 약 70℃로 유지된 진공 회전 증발기상에서 수분을 제거한 후 120℃의 건조기에서 24시간 이상 완전 건조시켰으며, 100~150 μm 크기로 분쇄하여 마지막으로 500℃의 공기 분위기에서 4시간 동안 소성하여 Mn/γ-Al₂O₃를 제조하였다. 복합 산화물 촉매는 Mn(NO₃)₂ · xH₂O(Aldrich, 99.99%)와 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O(Aldrich, 99.99%)를 함께 녹여 함침법으로 제조하였다.

2.2. 실험 방법 및 특성 분석

톨루엔의 촉매 산화 반응은 U-type의 상압 고정층 반응기에서 수행하였으며, 측정 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응가스는 (주)리가스에서 제조한 톨루엔 표준가스 25 mL/min과 O₂ 10.5 mL/min, N₂ 14.5 mL/min를 MFC(Mass Flow Controller, BROOKS 5850E SERIES)로 조절하여 톨루엔 농도 100 ppm 유량 50 mL/min 조건으로 하였다. 반응기 온도 조절은 160~400℃ 범위에서 20℃ 간격으로 승온시켰으며, 각 온도마다 1시간 안정화 시킨 후 톨루엔 산화 반응 활성을 분석하였다. 반응 전후의 가스 분석은 가스크로마토그래피(Hewlett Packard model 6890 Series II)를

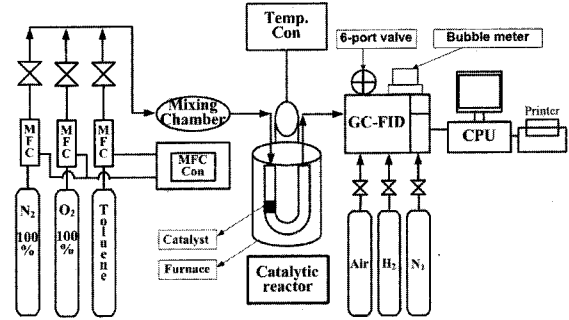


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

사용하였다. 시료는 6-port valve를 사용하여 주입하였으며, HP-624 칼럼을 이용하여 분리한 후 FID (Flame Ionization Detector)로 분석하였다. 또한 촉매 반응 실험에서 부산물 생성 여부를 검토하기 위하여 GC 분석조건을 5℃/min으로 50~320℃까지 승온시켜 톨루엔 외에 다른 물질 생성이 없는지를 확인한 결과 부산물이 발견되지 않았다.

촉매 특성을 조사하기 위하여 XRD, TGA, 톨루엔-TPR 분석을 하였다. X-선 회절상을 이용하여 촉매의 결정성 구조를 알아보기 위해 Philips사의 X'Pert PRO-MPD를 사용하여 2θ=20-80° 측정 범위에서 세륨이 첨가된 망간 산화물 촉매의 결정 구조를 측정하였다.

망간 산화물 촉매의 무게 변화로부터 환원 정도를 조사하기 위해 Cahn-balance를 이용한 TGA 분석을 하였다. 상온에서 100℃까지 80 mL/min의 질소 분위기에서 5℃/min로 승온하고 10 min 동안 유지한 후, 20 mL/min의 수소를 추가로 흘려주면서 100℃에서 500℃까지의 온도 구간에서 5℃/min로 승온하면서 시료의 무게 변화량을 측정하였다.

톨루엔에 의한 촉매의 온도별 환원특성을 알아보기 위해 톨루엔-TPR을 수행하였다. 먼저 500℃에서 1시간 동안 산소로 전 처리한 후 상온으로 냉각시켜 질소로 퍼지하였으며, 톨루엔 200 ppm, 50 mL/min를 2℃/min의 승온 속도 조건에서 GC-FID로 측정 하여 톨루엔-TPR 곡선을 얻었다.

3. 결과

3.1. 톨루엔 산화 활성 평가

본 산화 반응의 실험에 앞서 석영 유리관에 촉매를 충전하지 않은 채 온도에 따른 톨루엔 산화 반응 실험을 수행하였다. 톨루엔 농도 100 ppm, 대기중의 산소비와 같은 21% 산소의 조건으로 반응온도 160-400℃ 범위에서 분석하였다. 저온 영역에서는 석영 섬유에 톨루엔의 흡착이, 고온 영역에서는 온도에 의한 부분 탈착이 일어나 분석 결과에 영향을 미치는 것으로 생각되었다. 이후의 실험은 석영 섬유의 흡탈착 현상에 의한 영향을 최소화하기 위해 반응기내 단계별 승온 온도를 1시간 유지한 후 실험하였다.

Fig. 2는 γ-Al₂O₃ 담체에 망간의 담지량을 1.0 wt.%~21.0 wt.%로 다양하게 변화시키면서 톨루엔 산화 반응 활성을 반응 온도별로 나타낸 것이다.

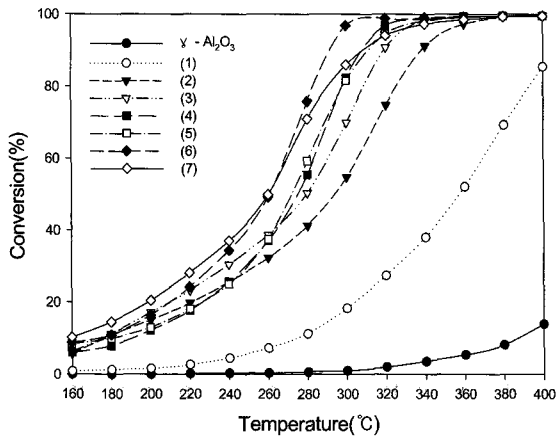


Fig. 2. Toluene conversions of the γ -Al₂O₃-supported catalysts with different contents of manganese. (1) 1.0 wt.% Mn/ γ -Al₂O₃ (2) 3.0 wt.% Mn/ γ -Al₂O₃ (3) 5.0 wt.% Mn/ γ -Al₂O₃ (4) 10.0 wt.% Mn/ γ -Al₂O₃ (5) 15.0 wt.% Mn/ γ -Al₂O₃ (6) 18.2 wt.% Mn/ γ -Al₂O₃ (7) 21.0 wt.% Mn/ γ -Al₂O₃ reaction condition: catalyst weight = 0.1 g; toluene concentration = 100 ppm in air; total flow rate = 50 cm³/min, GHSV = 30,000 hr⁻¹.

담체인 γ -Al₂O₃에서의 톨루엔 촉매 반응 실험 결과 반응 온도 400°C에서 약 14%의 산화 반응 효율을 보여주었으며, 망간 산화물을 1.0 wt.% 담지 하였을 경우 동일 온도영역에서 85%의 산화 반응 효율을 나타내었다. 또한 망간 산화물 촉매들의 톨루엔 산화 반응 활성은 반응 온도의 증가 및 담지량에 따라 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있었다.

망간 산화물의 담지량이 18.2 wt.%일 때 촉매 산화 반응 활성도가 우수한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 21.0 wt.%일 경우 초기의 저온에서 약간 높은 산화효율을 보이는데, 이는 망간의 담지량이 증가하면서 망간의 물리적인 흡착능에 의해 나타나는 것으로 판단된다.¹⁸⁾

Fig. 3은 망간 산화물 촉매 중 톨루엔 산화 활성이 가장 좋은 18.2 wt.% 망간 산화물 촉매에 세륨 함량을 달리하여 제조한 망간-세륨 복합 산화물 촉매에 대한 산화 반응 활성을 나타내었다. 세륨 함량이 0.5 wt.%에서 10.0 wt.%로 증가 할수록 반응 온도에 따른 산화 반응 활성이 증가하였으며, 세륨을 18.2 wt.% 담지 한 경우 오히려 활성이 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 톨루엔 산화 반응 활성에 있어 망간 산화물과 세륨산화물간의 적정한 비율이 상승작용을 하는 것으로 생각된다. 세륨이 첨가된 망간-세륨 복합 산화물 촉매가 망간 산화물 촉매보다도 약 50°C 저온에서 톨루엔 산화가 이루어지는 것으로 나타났다. Centeno 등²²⁾은 세리아가 촉매의 산소 저장 능력을 증진시키는 물질이라 보고하였으며, 산화/환원 반응 시 $CeO_2 \leftrightarrow CeO_{2-x} + (x/2)O_2$ 반응 조건에 있어서 산화/환원이 신속하게 진행될 수 있는 특별한 능력을 갖고 있다고 설명하였다. 세륨 산화물은 일반적인 촉매 운전 온도에서 $2CeO_2 \rightleftharpoons Ce_2O_3 + 0.5O_2$ 와 같이 쉽게 산화 환원되며 산소 저장 기능을 갖고 있다. 세륨 산화물은 가장 높은 산화 상태(+4)로 존재하여

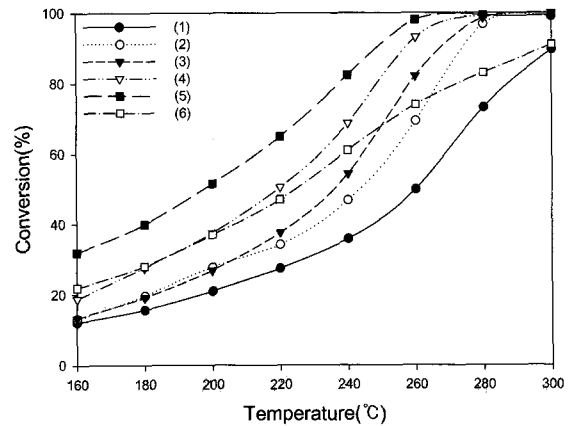


Fig. 3. Effect of the amounts of Ce loading in manganese catalysts. (1) 18.2 wt.% Mn/ γ -Al₂O₃ catalysts (2) 18.2 wt.% Mn - 0.5 wt.% Ce/ γ -Al₂O₃ (3) 18.2 wt.% Mn - 1.0 wt.% Ce/ γ -Al₂O₃ (4) 18.2 wt.% Mn - 5.0 wt.% Ce/ γ -Al₂O₃ (5) 18.2 wt.% Mn - 10.0 wt.% Ce/ γ -Al₂O₃ (6) 18.2 wt.% Mn - 18.2 wt.% Ce/ γ -Al₂O₃, reaction condition: catalyst weight = 0.1 g; toluene concentration = 100 ppm in air; total flow rate = 50 cm³/min, GHSV = 30,000 hr⁻¹.

산소를 저장하고 표면 산소에 의해 CO 및 HC를 산화 시킨 후 약간의 산화 분위기가 되면 산소를 저장할 수 있다고 발표 하였다.²³⁾ 따라서 세륨 첨가에 의해 촉매 표면에 산소가 신속히 공급되어 톨루엔 산화반응 활성이 향상된 것으로 사료된다.

3.2. 촉매의 특성 평가

망간-세륨 복합 산화물 촉매의 결정상을 알아보기 위하여 XRD를 이용하여 특성을 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 18.2 wt.% Mn/ γ -Al₂O₃ 경우 MnO₂ 결정상과 Mn₂O₃ 결정상이 동시에 나타나는 것을 확인 할 수 있었으며, 10.0 wt.% Ce/ γ -Al₂O₃는 CeO₂의 결정이 관찰 되었다. 혼합 제조된 18.2 wt.% Mn-10 wt.% Ce/ γ -Al₂O₃는 CeO₂와 Mn₂O₃ 결정상은 관찰되지 않고 MnO₂ 결정상만 관찰되었다.

XRD결과를 바탕으로 톨루엔 산화 반응에 있어서의 활성 인자를 추정해 보면, 망간산화물이 세륨산화물에 의해 산소를 제공 받아 MnO₂의 결정상으로 존재해 MnO₂가 활성점으로 작용한 것으로 추정된다.

세륨을 첨가한 망간 산화물 촉매의 표면 산화 환원 상태에 따른 톨루엔 산화 반응 활성을 비교하기 위해 TPSR (Temperature Programmed Surface Reaction) 분석을 하여 Fig. 5에 나타내었다. 촉매를 환원시키기 위해 10% H₂/Ar 가스 10 mL/min 유량으로 500°C에서 1시간 환원 처리 하였으며, 촉매를 산화시키기 위해 1.98% O₂/He 가스를 10 mL/min 유량으로 500°C에서 1시간 산화 처리하였다. 톨루엔의 TPSR 실험에서 볼 수 있듯이, 산소로 산화 처리한 망간-세륨 복합 산화물(O, oxidation) 촉매는 환원 처리된 망간-세륨 복합 산화물(R, reduction) 촉매에 비해 더 낮은

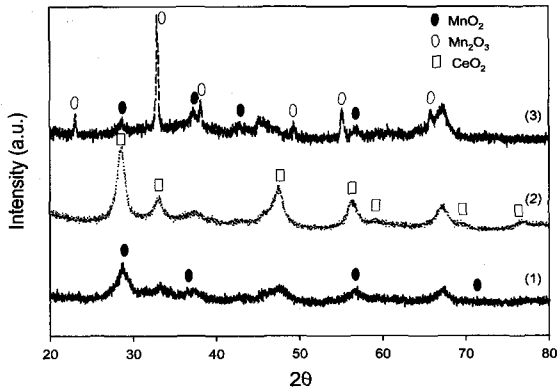


Fig. 4. XRD patterns of catalysts. (1) 18.2 wt.% Mn-10.0 wt.% Ce/ γ -Al₂O₃ (2) 10.0 wt.% Ce/ γ -Al₂O₃ (3) 18.2 wt.% Mn/ γ -Al₂O₃.

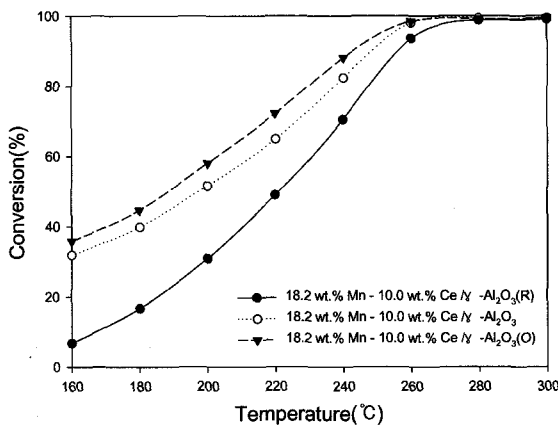


Fig. 5. Toluene conversions of 18.2 wt.% Mn-10.0 wt.% Ce/ γ -Al₂O₃ catalyst prepared at different surface state.

온도에서 톨루엔의 산화 반응 활성이 일어남을 알 수 있었다. 산화 처리된 촉매가 환원 처리된 촉매보다 반응 온도 160°C와 180°C에서 30% 가량 높은 산화 반응 활성을 보여 주었다. Salomonsson 등²⁴⁾은 망간 산화물의 산화 상태에 따른 변화로 메탄의 연소 반응을 분석한 결과 옥사이드로 존재하는 것이 금속상으로 존재하는 것보다 산화 반응 활성이 우수하다고 보고하였다. 본 연구에서도 산화 처리된 망간-세륨 산화물(O) 촉매가 톨루엔 산화 반응을 개선시키는 것으로 판단되었다.

망간 산화물 촉매와 망간-세륨 복합 산화물 촉매의 산소 무게 감소 경향에 의한 환원 특성을 조사하기 위하여 TGA 분석을 실시하여 Fig. 6에 나타내었다. 상온에서 100 mL/min의 질소 분위기에서 5°C/min로 승온하고 10 min간 유지한 후에 20 mL/min의 H₂를 추가로 흘려주면서 100°C에서 500°C까지의 온도 구간에서 5°C/min의 승온 속도로 TGA 실험하였다. TGA 분석 결과, 망간 산화물 촉매의 경우 270°C 온도 영역에서, 망간-세륨 복합 산화물 촉매의 경우 230°C 온도 영역에서 급격한 1차 무게 감량 현상이 발생됨을 확인 할 수 있었다. 이러한 현상은 세륨을 첨가함으로써 저온에서의 촉매표면의 산소환원 능력이 향상된 것으로 여겨진다. 또한 1차 무게 감량에서 망간-세륨 복합

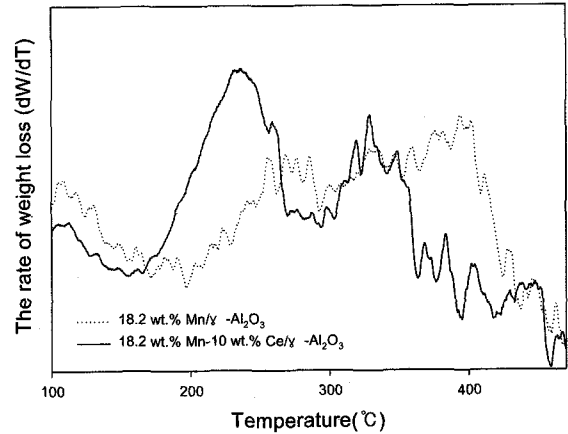


Fig. 6. TGA results of manganese oxide catalyst and manganese-cerium oxide catalyst.

산화물 촉매의 산소 무게 감소량이 크게 나타나는 것을 볼 수 있었는데, 이는 세륨에 의한 격자 산소의 이동이 용이하게 이루어져 촉매 표면에 풍부한 산소를 제공받아 나타난 결과로 사료된다.

Lopez 등²⁵⁾은 지르코늄과 망간의 혼합에 의해 풍부한 산소가 제공되고 산소종이 약한 결합을 하여 이소프로판올의 반응 효율을 향상 시키는 것으로 보고 하였는데, 본 연구에서도 이와 유사한 현상이 나타남을 볼 수 있었다.

톨루엔-TPR 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 실험에 들어가기 전 먼저 전처리를 위해 산소 10 mL/min을 500°C에서 1시간 흘려준 후 상온으로 온도를 떨어뜨려 질소로 퍼지 하였으며, 200 ppm 톨루엔 50 mL/min 유량을 2°C/min의 승온 속도로 분석하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 세륨 첨가된 망간-세륨 복합 산화물 촉매가 망간 산화물 촉매보다 저온에서 톨루엔에 의한 환원 특성이 우수함을 보이고 있다. 또한 Fig. 6의 TGA 1차 무게 감량 결과와 유사한 경향을 띠고 있어 톨루엔과 격자 산소와의 반응에 의해 톨루엔 산화 분해 반응이 진행됨을 확인 할 수 있었다. 따라서 촉매의 환원 능력이 톨루엔 산화 분해 반응에 중요하게 작용하는 것으로 사료된다.

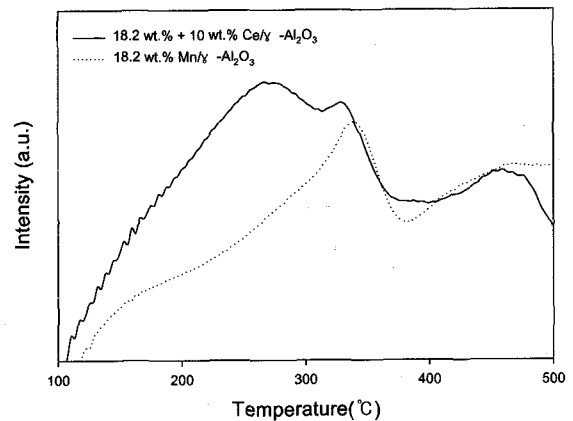


Fig. 7. Toluene-TPR results of manganese oxide catalyst and manganese-cerium oxide catalyst.

4. 결론

본 연구에서는 유기용제로 많이 사용되는 톨루엔을 대상으로 산소 저장의 기능을 갖고 있는 다가의 금속 산화물인 망간 산화물과 산소흡착 및 탈착거동이 매우 뛰어난 세륨 산화물을 γ -Al₂O₃에 담지하여 톨루엔 산화 활성 반응 및 특성을 분석하였다. 이에 대한 결과는 다음과 같다.

1) 망간 산화물의 담지량이 18.2 wt.%일 때 촉매 산화 반응 활성이 우수한 것을 확인할 수 있었으며, 망간 산화물 촉매에 10.0 wt.% 세륨 산화물을 첨가하였을 경우 망간 산화물 촉매보다 50°C가량 저온에서 톨루엔 산화 반응이 이루어졌다.

2) XRD 분석 결과, MnO₂ 결정이 톨루엔 산화 반응에서 활성점으로 작용한 것으로 사료된다.

3) TPSR 실험 결과, 산화 처리된 망간-세륨 복합 산화물(O) 촉매에서의 톨루엔 산화 반응 활성이 환원 처리된 망간-세륨 복합 산화물(R) 촉매에 비해 더 낮은 온도에서 톨루엔의 산화 반응 활성이 일어남을 알 수 있었다.

4) TGA 특성 결과, 망간-세륨 복합 산화물 촉매가 망간 산화물 촉매보다 저온에서 1차 무게 감량 현상을 나타내었으므로, 세륨에 의한 격자 산소의 이동이 용이하게 이루어져 촉매 표면에 풍부한 산소를 제공한 것으로 사료된다. 또한 톨루엔-TPR 결과에서도 망간-세륨 복합 산화물 촉매의 톨루엔에 의한 촉매의 환원 능력이 높은 것으로 나타났으므로 세륨의 첨가에 의해 촉매의 환원 능력이 증진된 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Wark, K. and Warner, C. F., "Air pollution; Its origin and control," Harper Collins, 2th Edition, pp. 1~5(1981).
2. Cooper, D. C. and Alley, F. C., "Air pollution control : A design approach," Waveland Press, Inc., pp. 321~323(2002).
3. Tsou, J., Pinard, L., Magnoux, P., Figueiredo, J. L., and Guisnet, M. "Catalytic oxidation of volatile organic compounds(VOCs) Oxidation of o-xylene over Pt/HBEA catalysts," *Appl. Catal., B : Environ.*, **46**, 371~379(2003).
4. Hodgson, J. W., Irick, D. K., and Fussell, L. M., "Automotive engines and vehicles, in environmental analysis and remediation," *R. A. Meyersed. Johj Wiley & Sons, Inc.*, 552~572(1998).
5. US Environmental Protection Agency, "The clean air act amendments of 1990 : A guide for small business," 450-K-92-001, pp. 1~27(1990).
6. Noordally, E., Richmond, J. R., and Tahir, S. F., "Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation," *Catal. Today*, **17**, 359~366(1993).
7. Luo, M. F., Yuan, X. X., and Zheng, X. M., "Catalyst characterization and activity of Ag-Mn, Ag-Co and Ag-Ce composite oxide for oxidation of volatile organic compounds," *Appl. Catal., A: General*, **175**, 121~129 (1998).
8. Ferreira, R. S. G., Oliveira, P. G. P., and Noronha, F. B., "Characterization and catalytic activity of Pd/V₂O₅/Al₂O₃ catalysts on benzene total oxidation," *Appl. Catal., B: Environ.*, **50**, 243~249(2004).
9. Janbey, A., Clark, W., Noordally, E., Grimes, S., and Tahir, S., "Noble metal catalysts for methane removal," *Chemosphere*, **52**, 1041~1046(2003).
10. Centeno, M. A., Paulis, M., Montes, M., and Odriozola, J. A., "Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts," *Appl. Catal., A: General.*, **234**, 65~78(2002).
11. Yim, S. D. and Nam, I. S., "Characteristics of chromium oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃ for the decomposition of perchloroethylene," *J. Catal.*, **221**, 601~611 (2004).
12. Park, P. W. and Ledford, J. S., "The influence of surface structure on the catalytic activity of alumina supported copper oxide catalysts. Oxidation of carbon monoxide and methane," *Appl. Catal., B: Environ.*, **15**, 221~231(1998).
13. Lichtenberger, J. and Amiridis, M. D., "Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V₂O₅/TiO₂ catalysts," *J. Catal.*, **223**, 296~308(2004).
14. Hong, S. S., Lee, G. H., and Lee, G. D., "Catalytic combustion of benzene over supported metal oxide catalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 440~444(2003).
15. Einaga, H. and Futamura, S., "Catalytic oxidation benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides," *J. Catal.*, **227**, 304~312(2004).
16. Qi, G., Yang, R. T., and Chang, R., "MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures," *Appl. Catal., B: Environ.*, **51**, 93~106(2004).
17. Chang, Y. F. and McCarty, J. G., "Novel oxygen storage components for advanced catalysts for emission control in natural gas fueled vehicles," *Catal. Today*, **30**, 163~170(1996).
18. Stobbe, E. R., Boer, B. A., and Geus, J. W., "The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides," *Catal. Today*, **47**, 161~167(1999).
19. Silva, A. M. T., Marques, R. R. N., and Quinta-Ferreira, R. M., "Catalysts based in cerium oxide for wet oxidation of acrylic acid in the prevention of environmental risks," *Appl. Catal., B: Environ.*, **47**, 269~279

- (2004).
20. Alvarez-Galvan, M. C., O'Shea, V. A., Fierro, J. L. G., and Arias, P. L., "Alumina-supported manganese and manganese-palladium oxide catalysts for VOCs combustion," *Catal. Communication*, **4**, 223~228(2003).
 21. Qi, G. and Yang, R. T., "Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH₃ over MnOx-CeO₂ catalyst," *J. Catal.*, **217**, 434~441(2003).
 22. Centeno, M. A., Paulis, M., Montes, M., and Orizola, J. A., "Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts," *Appl. Catal., A: Gen.*, **234**, 65~78(2002).
 23. Ertl, G., Knozinger, H., and Weitkamp, J., "Environmental catalysis," *WILEY-VCH*, 39~40(1999).
 24. Salomonsson, P., Johansson, S., and Kasemo, B., "Methane oxidation over pdox-on the mechanism for the hysteresis in activity and oxygen-content," *Catal. Lett.*, **33**, 1~13(1995).
 25. Lopez, E. F., Escribano, V. S., Resini, C., Amores, J. M. G., and Busca, G., "A study of coprecipitated Mn-Zr oxides and their behaviour as oxidation catalysts," *Appl. Catal., B: Environ.*, **29**, 251~261(2001).
 26. Spivey, J. J. and Butt, J. B., "Literature Review: Deactivation of catalysts in the oxidation of volatile organic compounds," *Catal. Today*, **11**, 465~500(1992).
 27. Burch, R. and Loader, P. K., "Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane at low concentrations," *Appl. Catal., B: Environ.*, **5**, 149~164(1994).
 28. Gangwal, S. K., Mullins, M. E., Spivey, J. J., and Caffrey, P. R., "Kinetics and selectivity of deep catalytic oxidation of n-Hexane and benzene," *Appl. Catal.*, **36**, 231~247(1988).
 29. Alvarez-Galvan, M. C., Pawelec, B., de la Pena O'Shea, V. A., Fierro, J. L. G., and Arias, P. L., "Formaldehyde/methanol combustion on alumina-supported manganese-palladium oxide catalyst," *Appl. Catal., B: Environ.*, **51**, 79~87(2004).