大韓環境工學會誌 · 논문 · pp. 651~656. 2005.

전이금속 산화물 촉매를 이용한 톨루엔 분해

천태진† · 최성우 · 이창섭*

계명대학교 환경과학과 · *화학과

(2004년 12월 8일 접수, 2005년 6월 22일 채택)

Decomposition of Toluene over Transition Metal Oxide Catalysts

Tae-Jin Cheon† · Sung-Woo Choi · Chang-Seop Lee*

*Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University · *Department of Chemistry, Keimyung University*

ABSTRACT : Toluene, which is emitted from textile process, is considered as an important hazardous air pollutant. In this study, the catalytic activity of transition metal oxides(Cu, Mn, V, Cr, Co, Ni, Ce, Sn, Fe, Sr, Cs, Mo, La, W, Zn)/γ-Al_2O_3 catalysts was investigated to carry out the complete oxidation of toluene. The metal catalysts were characterized by XRD(X-ray diffraction), FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Micrograph), BET(Brunauer Emmett Teller) method and TPR(Temperature Programmed Reduction). Among the catalysts, Cu/γ-Al_2O_3 was highly promising catalyst for the oxidation of toluene. From the BET results, it seems that the catalytic activity is not correlated to the specific surface area. XRD results indicated that most of catalysts exist as amorphous phase. From the FE-SEM results, it was observed that copper on γ-Al_2O_3 surface was well dispersed among catalysts. The catalytic activity for the toluene oxidation could be explained with that metal oxide catalyst was dispersed well over supports and was attributed to reduction activity in surface of catalysts.

Key Words : *Catalytic Oxidation, Hazardous Air Pollutants Reduction, Transition Metal Oxide Catalyst, Toluene*

요약 : 톨루엔은 섬유산업 공정에서 발생하는 주요한 유해성 대기 오염원으로 간주된다. 본 연구에서는 γ-Al_2O_3를 지지체로 한 전이 금속 산화물 촉매(Cu, Mn, V, Cr, Co, Ni, Ce, Sn, Fe, Sr, Cs, Mo, La, W, Zn)를 제조하여 톨루엔 완전 산화 반응을 조사하였다. XRD, FE-SEM, BET와 TPR 기법을 사용하여 금속 촉매의 특성을 조사하였다. 촉매 가운데 Cu/γ-Al_2O_3 촉매가 가장 우수한 활성을 보여주었다. BET결과 촉매 활성의 증가는 비표면적과는 관련이 적은 것으로 나타났으며, X선 회절 분석에서 대부분의 촉매들이 무정형으로 존재함이 관찰되었다. FE-SEM을 관찰한 결과, 전이금속 산화물 촉매 중 구리산화물 촉매가 지지체 표면에 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 톨루엔 산화반응에 따른 촉매활성 효과는 γ-Al_2O_3 지지체 위에 전이금속 산화물 촉매가 고르게 분산된 점과 촉매 표면의 우수한 환원 특성에 기인하는 것으로 설명할 수 있었다.

주제어 : 촉매산화, 유해대기오염물질 저감, 전이금속산화물 촉매, 톨루엔

1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC)은 대류권 오존형성의 전구체로서 작용하며, 햇빛과 반응하여 PAN(peroxyacetal nitrate), PBN(peroxybenzoyl nitrate) 등의 2차 광화학 오염물질을 발생시켜 인체 및 생태계에 미치는 영향이 증대되고 있는 물질이다. 특히 VOC 중 벤젠, 톨루엔, 1,3-butadiene, 사염화탄소, 클로로포름(chloroform) 등은 강력한 발암성 물질로 알려져 있기 때문에 유해성 대기오염물질(hazardous air pollutants ; HAPs)로 분류되고 있다. 대부분의 VOC는 인간의 산업 활동에 의해 발생되는 인위적 배출원으로 도장시설이나 인쇄 및 섬유산업공정 등의 산업현장에서 사용되는 유기용제로부터 약 50.5%, 도로 교통기관에서 45%, 석유시설에서 4.5%가 발생되어 이에 대한 대기오염방지기술이 매우 필요하다.[1,2]

현재 산업현장에서 섬유산업은 값싼 유기용제인 톨루엔을 많이 사용하고 있으나 대부분 제거율이 미비한 경우가 많다. 톨루엔을 제어하기 위해 촉매산화, 고온산화(열소각), 흡착, 흡수, 냉각응축 등의 기술이 사용되고 있으나, 이 중 촉매산화는 VOC를 CO_2와 H_2O로 전환시키는 기술로 에너지 사용관점과 장치 비용 면에서 가장 유용한 공정으로 평가 받고 있다.[3~5]

일반적인 VOC 촉매산화 반응은 가연성 가스의 연소에서 NOx의 발생을 최소화시킬 수 있고, 연소 시 반응의 활성화 에너지를 낮추어 화염 연소보다 낮은 반응온도(250~400℃)에서 활성이 일어나 운전비용이 절감된다. 또한 적용범위가 넓고 간단한 시스템에 의해 설비확장이 용이하며 반응 후 폐열을 활용할 수 있는 장점이 있다. 그러나 지금까지 촉매산화반응에 많이 연구된 Pt, Rh, Pd 등의 고가의 귀금속계

† Corresponding author
E-mail: westsidejin@kmu.ac.kr
Tel: 053-580-5245 Fax: 053-580-5385

촉매는 우수한 활성에 비해 운전비용 상승 및 Cl과 같은 촉매독이 존재할 경우 활성이 급격히 감소하는 현상에 의해 경제적, 기술적 문제점을 수반한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 촉매 활성이 뛰어나고 촉매독에 저항성을 가진 저렴한 금속산화물을 중심으로 우수한 촉매 활성을 나타내는 실용적인 촉매의 개발이 시급한 실정이다.[6~8]

따라서 본 연구에서는 섬유 공정에서 유기용제로 많이 사용되는 톨루엔을 대상으로 산화반응에 활성이 뛰어난 금속 산화물 촉매의 개발을 위해 다양한 전이금속 산화물 촉매를 제조하였으며, 여러 가지 분석 기법으로 촉매 물질들의 특성 및 촉매 활성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 촉매 제조

본 연구에서 사용한 촉매는 표면적이 155 m^2/g인 γ-Al_2O_3 (Aldrich, ~150 mesh)를 지지체로 사용하였으며, 촉매의 전구체로 사용된 전이금속 산화물은 Table 1에 나타내었다. 촉매의 담지량은 5.0 wt.%로 하여 70℃로 30 min간 교반시킨 후 진공 회전증발기상에서 수분을 증발시켰다. 이를 120℃, 24 hr 동안 건조한 후, 분쇄하여 공기분위기에서 500℃, 4 hr 소성하였다.

2.2. 실험 방법 및 물성 분석

톨루엔의 촉매 산화 반응은 U-type의 상압 고정층 반응기에서 수행하였으며, 측정 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응가스는 (주)리가스에서 제조한 톨루엔 표준가스 25 mL와 O_2 10.5 mL, N_2 14.5 mL를 MFC(Mass Flow Controller, BROOKS 5850E SERIES)로 조절하여 톨루엔 농도 100 ppm 유량 50 mL 조건으로 하였다. 반응기 온도

Table 1. Precursor compounds for catalysts preparation

Precursor compounds	Producer
$Cu(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	Aldrich Chemical Company 99.999%
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	
$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	
NH_4VO_3	
$CsNO_3$	
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Junsei Chemical Company 99.999%
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	
$La(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	
$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$	Wako Chemical Company 99.9%

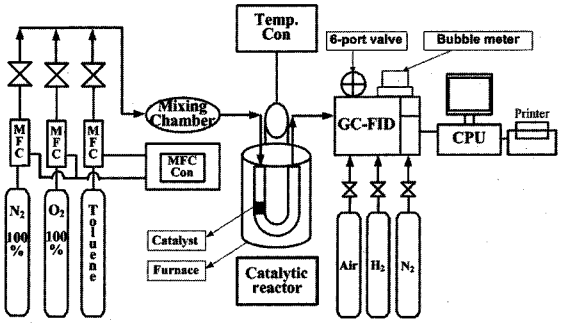

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

조절은 160~400℃ 범위에서 20℃ 간격으로 승온시켰으며, 각 온도마다 1hr 안정화 시킨 후 톨루엔 산화 반응 활성을 분석하였다. 반응 전후의 가스 분석은 가스크로마토그래피 (Hewlett Packard model 6890 Series II)를 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.

촉매의 물성조사는 XRD(Philips. X'pert PRO-MPD), FE-SEM(Hitachi Co. S-4200), BET(Micromeritics Co. ASAP 2400)를 사용하여 금속산화물 촉매의 화학적 상태, 지지체 위의 금속산화물의 분산정도 및 비표면적을 측정하여 비교하였다. 또한 촉매의 온도에 따른 환원과 산화 특성을 알아보기 위해 U-type 미분 반응기(Micromeritics Co. Auto-Chem. 2910)안에 quartz wool로 촉매 층을 고정시켜 촉매 0.1 g을 충전시킨 후 800℃에서 30분 동안 1.98% O_2/He으로 산화 처리 하였다. 이어서 상온으로 냉각시킨 후 반응기 내에 남아있거나 물리적으로 흡착된 산소를 제거하기 위해 He으로 배기시킨 후 10% H_2/Ar 가스를 사용하여 50℃에서 800℃까지 10℃/min의 승온 속도로 H_2 소모량을 TCD 검출기로 측정하여 H_2-승온환원실험(H_2-TPR, H_2-Temperature program reduction)을 수행하였다.

3. 연구 결과

3.1. 톨루엔 산화 반응

다양한 전이금속 산화물 촉매를 γ-Al_2O_3 지지체에 5.0 wt.%가 되도록 함침법에 의해 촉매를 제조하여 톨루엔에 대한 산화 반응 효율을 조사하였다. Fig. 2는 전이금속 산화물 촉매의 톨루엔 산화 반응 효율을 반응 온도별로 나타내었다. Cu, Mn, V, Cr, Co, Ni 산화물 촉매에서 톨루엔 산화 반응은 반응온도의 증가에 따라 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 전형적인 S 자형의 그래프로 나타났다. Lee 등[9]과 Duprat[10]는 산화반응에 있어서 촉매의 활성도를 산화효율과 반응 온도로 나타낸 light-off curve 로 설

명하였다. light-off curve 는 일반적으로 각각 50% 및 90%의 산화 효율을 나타내는 온도인 T_{50}과 T_{90}의 두 개의 변수 항으로 그 특성을 설명할 수 있는데, T_{50}은 각 종 기체상 반응물질에 대한 촉매반응 활성도를 비교하여 촉매의 등급을 평가할 수 있는 지표를 제공한다. 반면에 T_{90}은 촉매의 크기나 형상 및 기체반응물의 기체상으로부터 촉매표면까지의 물질 전달속도에 의해 주로 영향을 받는 인자이다. 따라서 높은 온도에서는 촉매반응이 물질전달 저항에 의해 지배됨으로써 온도의 증가에 비해 산화효율이 크게 증가되지 않게 되므로 light-off curve는 온도의 증가에 대해 S 자형의 곡선으로 나타나게 된다.[11] 이들 촉매 중 300℃ 영역에서 톨루엔 산화반응에 대하여 우수한 활성을 나타낸 촉매군의 T_{50} 및 T_{90} 값을 Table 2에 나타내었다. Fig. 2의 light-off curve와 Table 2의 T_{50} 및 T_{90}의 값에서 나타난 바와 같이 촉매산화 반응 활성도가 가장 큰 것은 5 wt.% Cu/γ-Al_2O_3이고, 다음으로 5.0 wt.% Mn/γ-Al_2O_3와 5.0 wt.% V/γ-Al_2O_3의 순서로 나타남을 알 수 있었다.

300℃ 범위에서 60% 이상의 산화 활성 반응을 보인 5.0 wt.% Cu/γ-Al_2O_3, 5.0 wt.% Mn/γ-Al_2O_3 및 5.0 wt.% V/γ-Al_2O_3 촉매는 전체적으로 활성이 우수한 촉매군으로 나타났으며, 340℃에서 90% 이상의 산화 효율을 보여 주었다. 또한 중간 정도의 활성을 보여준 5.0 wt.% Cr/γ-Al_2O_3와 5.0 wt.% Co/γ-Al_2O_3의 촉매군은 340℃에서 각각 74%와 59%의 산화 효율을 나타냈다. 또한 Ni을 제외한 가장 낮은 활성을 보인 나머지 촉매군은 반응 온도 400℃ 까지 20% 내외의 활성을 나타내었다. 이는 Kim,[6] 윤[12] 및 박[13] 등의 연구에서도 비슷한 결과가 보고되어 있다.

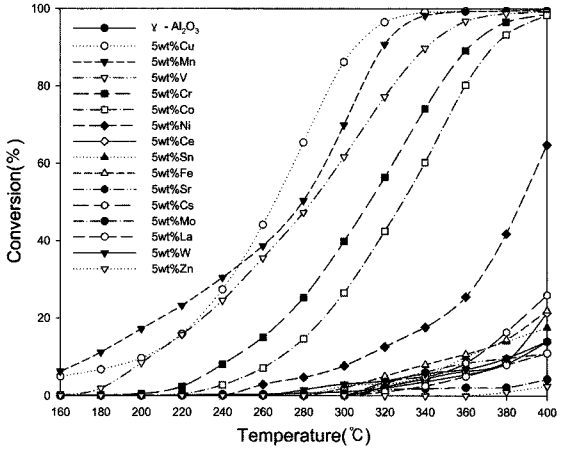

Fig. 2. Light-off curves for toluene oxidation on 5.0 wt.% transition metal/γ-Al_2O_3 catalysts. Reaction condition : catalyst weight = 0.1 g ; toluene concentration = 100 ppm in air condition ; total flow rate = 50 mL/min.

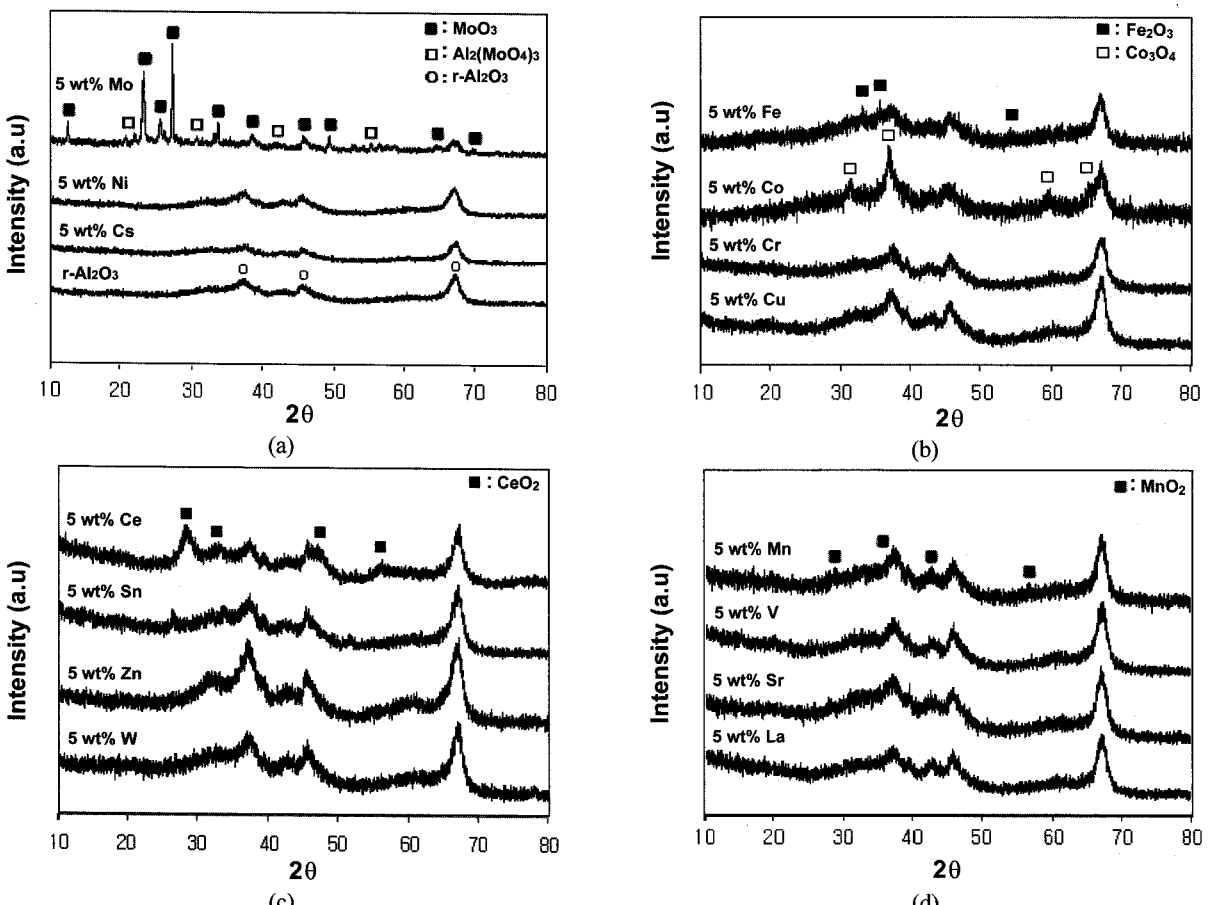

Fig. 3. XRD patterns of 5.0 wt.% transition metal/γ-Al_2O_3 catalysts. (a) γ-Al_2O_3, Cs, Ni, Mo; (b) Cu, Cr, Co, Fe; (c) W, Zn, Sn, Ce; (d) La, Sr, V, Mn.

Table 2. Light-off characteristics for the oxidation of toluene over Cu, Mn, Cr/γ-Al_2O_3 catalysts

Catalysts	T_{50}(℃)	T_{90}(℃)
5.0 wt.% Cu/γ-Al_2O_3	267	308
5.0 wt.% Mn/γ-Al_2O_3	280	318
5.0 wt.% Cr/γ-Al_2O_3	312	362

5.0 wt.% 전이금속 산화물 촉매의 산화 반응 활성도를 비교한 결과, 가장 우수한 활성을 보인 촉매군 Cu, Mn, V, 중간정도의 촉매군 Cr, Co과 낮은 활성을 보인 촉매군 Ni, Ce, Sn, Fe, Sr, Cs, Mo, La, W, Zn. 세 그룹으로 분류할 수 있었다.

3.2. XRD 및 BET, FE-SEM 분석

전이 금속 산화물 촉매의 표면 결정 구조를 알아보기 위하여 X 선 회절 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)의 Mo이 2θ = 14.7°, 23.4°, 27.3° 및 33.8°에서는 MoO_3 회절 피크가 크게 나타났으며, 2θ = 22°, 30.6°, 41.9° 및 55.4°에서는 무정형의 금속 산화물인 $Al_2(MoO_4)_3$ 회절 피크가 작게 나타남을 확인할 수 있었다. 반면 Ni, Cs 시료는 무정형으로 존재하여 회절 피크가 관찰되지 않았다. Fig. 3(b)의 2θ = 33.2°, 35.8°, 54.2°와 31.5°, 37.9°, 59.4° 및 65.3°의 회절 피크에서는 Fe_2O_3와 Co_3O_4 의 결정성을 나타내었으며, 그 외에는 결정성이 관찰되지 않았다. CO와 CH_4에 대한 구리산화물 연구에서도 각각 5.1, 7.7 wt.%의 담지량에서 CuO의 결정성이 관찰되지 않았다.[14,15] 본 연구에서도 유사한 결과를 보여 주었다. 또한 표면적이 증가할수록 동일한 담지량에 대하여 CuO의 결정성을 나타내는 피크가 감소한다고 보고하였다. Fig. 3(c)와 (d)에서는 CeO_2와 MnO_2의 결정성이 존재하는 것을 알 수 있었으며, 그 외에는 회절 피크가 관찰되지 않아 무정형으로 존재함을 확인 할 수 있었다. Fig. 3의 XRD 결과, 대부분의 금속 산화물에서 결정성이 관찰되지 않았는데 이는 γ-Al_2O_3의 지지체에 대한 금속의 담지량이 적어 지지체 표면에 고르게 분산된 것으로 생각되며, 구리 산화물의 경우, 담지량이 증가 할수록 CuO의 회절 피크가 크게 관찰된 것으로 보고 되어있다.[14,15] 본 연구에서도 대부분의 금속 산화물이 γ-Al_2O_3와 결합하여 무정형의 미세 결정으로 존재하는 것으로 사료된다.

Table 3. BET surface area of Cu, Mn, Cr/γ-Al_2O_3 catalysts

Catalysts	Specific surface area(m^2/g)
γ-Al_2O_3	145
5.0 wt.% Cu/γ-Al_2O_3	134
5.0 wt.% Mn/γ-Al_2O_3	140
5.0 wt.% Cr/γ-Al_2O_3	147

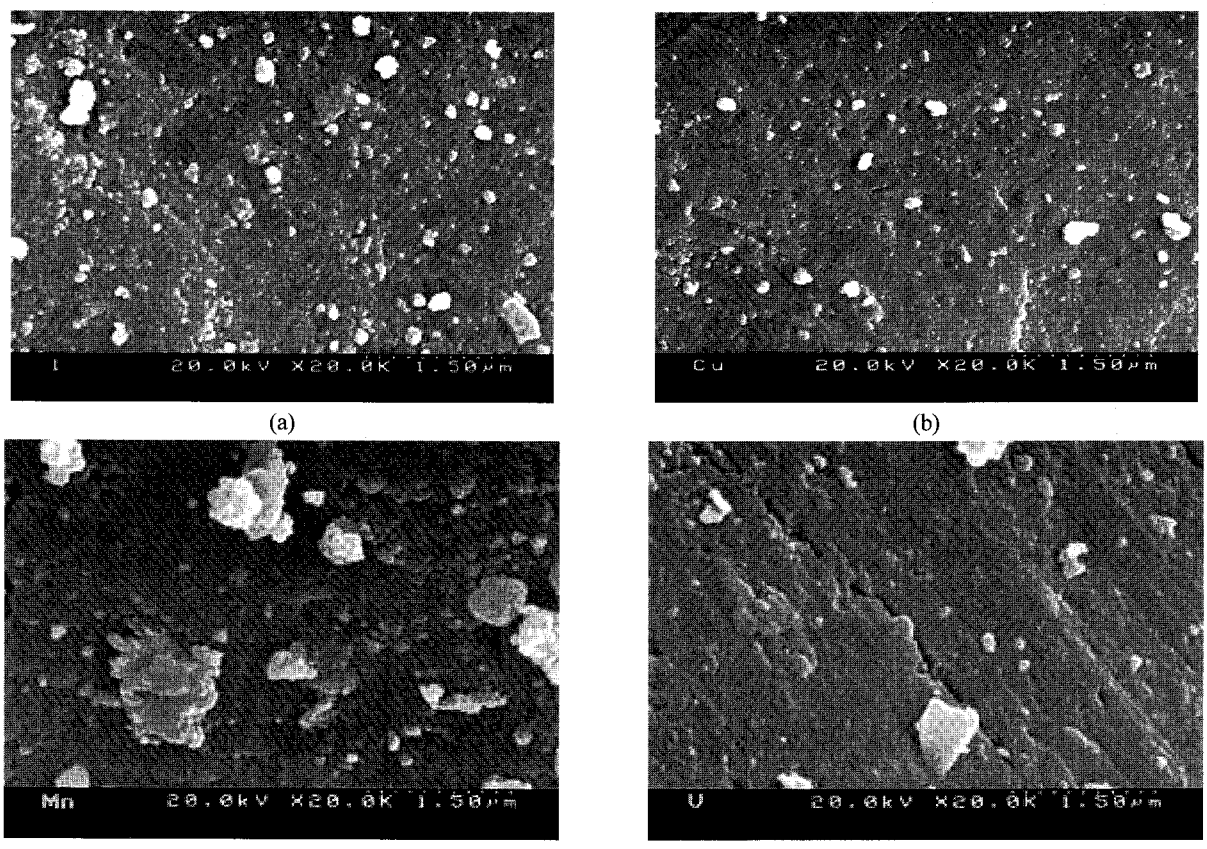

Fig. 4. FE-SEM photograph of various transition metal catalysts. (a) γ-Al_2O_3; (b) 5.0 wt.% Cu/γ-Al_2O_3; (c) 5.0 wt.% Mn/γ-Al_2O_3; (d) 5.0 wt.% Cr/γ-Al_2O_3.

360℃에서 99%의 우수한 활성반응을 보였던 Cu, Mn 촉매와 90%의 활성 반응을 보였던 Cr촉매에 대한 비표면적을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있듯이 금속산화물 촉매 중 톨루엔에 대해 가장 활성이 우수했던 5.0 wt.% Cu/γ-Al_2O_3의 비표면적이 상대적으로 작은 것으로 나타났다. 이는 비표면적이 톨루엔 제거효율과는 큰 관련이 없는 것으로 사료되며,[6,16] 이러한 결과는 Kim[6]과 Hong등[17]의 연구 결과와도 일치하는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 γ-Al_2O_3와 5.0 wt.% Cu/γ-Al_2O_3, 5.0 wt.% Mn/γ-Al_2O_3 및 5.0 wt.% V/γ-Al_2O_3 촉매에 대한 표면의 변화를 FE-SEM을 통해 관찰한 결과이다. Fig. 4(a)는 금속을 담지하지 않은 γ-Al_2O_3의 경우이며, 지지체의 표면이 매우 고르게 나타났다. Fig. 4(b)는 톨루엔에 대해 반응 활성이 가장 우수했던 5.0 wt.% Cu/γ-Al_2O_3의 경우에도 지지체 위에 금속이 비교적 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 4(c) 5.0 wt.% Mn/γ-Al_2O_3와 (d) 5.0 wt.% V/γ-Al_2O_3의 경우에는 망간 산화물과 바나듐 산화물의 금속입자로 보이는 작은 결정이 덩어리 형태로 관찰되었다.

3.3. 환원 특성

Fig. 5는 5.0 wt.% Cu/γ-Al_2O_3, 5.0 wt.% Mn/γ-Al_2O_3 및 5.0 wt.% V/γ-Al_2O_3에 대한 승온 환원 특성을 관찰한 것이다. 5.0 wt.% Cu/γ-Al_2O_3의 경우에는 하나의 환원 피크가 나타났으며, 49℃에서 환원이 시작되어 176℃ 부근에서 수소의 소모가 급속하게 진행되어, 239℃에서 최고에 이르렀다. Lindstrom 등[18]과 Kundakovic 등[19]은 각각 6.0 wt.%와 5.0 wt.% 구리 산화물에 대하여 175℃와 180℃ 부근에서 환원피크를 얻었으며 이를 수소 소모에 의한 $CuO + H_2 \rightarrow Cu^0 + H_2O$의 환원과정으로 설명하였다. 구리 산화물의 환원피크 형성은 표면산소와의 약한 전자결합에 의해 생성된 Cu^{2+} 이온과 2-3종의 구리 산화물 클러스터를 포함하고 있는 고르게 분산된 구리 산화물종에 의한 환원으로 인하여 형성되는 것으로 보고되었다.[20] 따라서, 구리 산화물의 환원은 $CuO \rightleftarrows Cu_2O \rightleftarrows Cu$의 과정을 거치면서 진행됨을 알 수 있었다.

5.0 wt.% Mn/γ-Al_2O_3는 3개의 환원 피크가 관찰되었다. 현재까지 구리 산화물에 대한 환원특성은 많은 연구가 이루어졌으며,[16,21~23] $MnO_2/Mn_2O_3 \rightleftarrows Mn_3O_4 \rightleftarrows MnO$의 과정을 거치면서 산화 및 환원이 진행되는 것으로 알려져 있다. 5.0 wt.% V/γ-Al_2O_3의 환원 곡선은 342℃부터 768℃에 걸쳐서 나타났으며, 바나듐 산화물의 환원과정은 $V_2O_5 + H_2 \rightarrow V_2O_4 + H_2O$ 또는 $V_2O_5 + 2H_2 \rightarrow V_2O_3 + 2H_2O$의 단계를 거쳐 진행한다고 하였다.[24,25] Garcia 등[26]은 3.0 wt.% V/TiO_2의 환원과정에서 312℃부터 494℃까지 진행된다고 보고하였다. 이는 본 결과와 유사함을 알 수 있었다.

TPR 결과, 환원은 특정한 온도에 도달한 후 짧은 시간에 진행되었으며, H_2에 의한 환원반응이 Cu 촉매에서 가장 먼저 나타나고 Mn, V의 순으로 환원이 진행됨을 볼 수 있었다. 이러한 환원 특성은 Cu, Mn, V 순으로 나타나는 톨루엔 분해 능력과 동일한 순서를 보이고 있었다. 따라서 촉매에서의 톨루엔 산화 능력은 촉매의 환원능력에 의해 결정되는 것임을 확인 할 수 있었다.

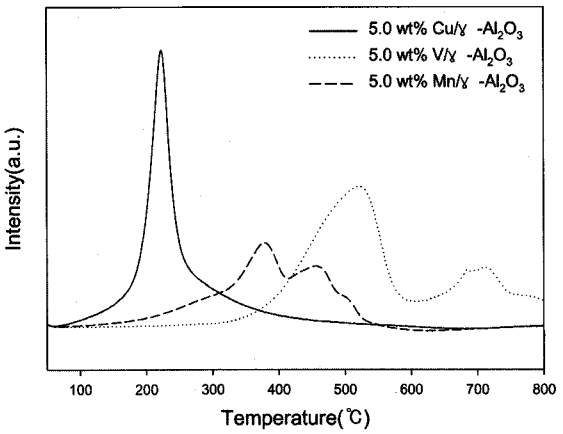

Fig. 5. H_2-TPR profile of metal oxide catalysts.

4. 결 론

톨루엔을 제어하기 위해 고가의 귀금속을 제외한 다양한 전이금속촉매를 사용하여 촉매산화 반응을 평가하였다. 본 연구에서 전이금속 산화물 촉매에 대한 톨루엔 촉매산화반응 및 특성분석 결과에 대한 결론은 다음과 같다.

1) 반응온도 160~400℃에서 전이금속 산화물 촉매에 대하여 톨루엔의 산화반응을 조사한 결과 Cu, Mn 및 V 촉매는 340에서 90% 이상의 산화 효율을 보여주어 활성이 우수한 촉매군으로 나타났으며 Cr, Co은 중간 정도의 촉매군, Ni, Ce, Sn, Fe, Sr, Cs, Mo, La, W, Zn은 낮은 활성을 보인 촉매군으로 분류할 수 있었다. 촉매 산화 반응 활성도가 가장 큰 것은 5.0 wt.% Cu/γ-Al_2O_3이고, 다음으로 5.0 wt.% Mn/γ-Al_2O_3와 5.0 wt.% V/γ-Al_2O_3의 순서로 나타났다.

2) XRD 분석 결과, 대부분의 금속 산화물 결정이 무정형의 미세한 결정으로 존재 하는 것으로 사료된다.

3) 우수한 활성을 보인 촉매군에 대하여 비표면적을 측정한 결과, 톨루엔에 대해 가장 활성이 우수했던 5.0 wt.% Cu/γ-Al_2O_3의 비표면적이 상대적으로 작은 것을 알 수 있었으며, 이로써 촉매물질의 비표면적은 톨루엔 제거효율과는 큰 관련이 없는 것으로 생각된다. 또한 FE-SEM을 측정한 결과, 우수한 활성 반응을 보인 촉매군의 표면에서 촉매활성 물질이 비교적 균일하게 분산되어 있음을 관찰할 수 있었다.

4) TPR 측정 결과, 환원이 특정한 온도에 도달한 후 짧은 시간에 진행됨을 알 수 있었으며 Cu, Mn, V의 순으로 환원이 진행됨을 볼 수 있었다. 이러한 TPR결과는 톨루엔의 산화 반응이 촉매의 환원 능력에 의해 결정되는 것임을 입증하는 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 산업자원부에서 시행한 지역전략산업 석 · 박사 연구 인력 양성사업비에 의해 수행된 것입니다. 연구비를 지원해 준 한국산업 기술재단에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 구윤서, 김기현, 목영선, 이병규, 이정주, 이학성, 정봉진, 정일래, 하상안, 함성원, "신제 대기오염방지공학," 향문사, pp. 321～335(2002).
2. 한화진, "Strategies for VOC Control at Sources," *Advanced Environmental Technology*, 1～7(1996).
3. Spivey, J. J., "Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2165～2180(1987).
4. 김혜진, "비극성 용매를 이용한 VOC의 물질전달특성 평가," 계명대학교 석사학위논문, pp. 3～5(2001).
5. 이태진, 이종대, 장원철, "VOC 배출 제어를 위한 톨루엔의 산화분해반응에 관한 연구," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(4), 519(2003).
6. Kim, S. C., "The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide," *J. Hazard. Mater.*, **91**, 286(2002).
7. 김덕중, 김영철, 박남국, "MnMgLaAg/Al_2O_3 복합산화물 촉매에 의한 벤젠 연소반응," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 39(2001).
8. Jennings, M. S., Krohn, N. E., Berry, R. S., Palazzolo, M. A., Parks, R. M., and Fidler, K. K., "Catalytic incineration for control of volatile organic compounds emissions," *Noyes Publications*, 2～119(1985).
9. Lee, J. H. and Trimm, D. L., "Catalytic combustion of methane," *Fuel Process. Technol.*, **42**, 339～359(1995).
10. Duprat, F., "Light-off curve of catalytic reaction and kinetics," *Chem. Eng. Sci*, **57**, 901～911(2002).
11. 이득기, 정선문, "알루미나담지 전이금속산화물 촉매를 이용한 휘발성 염화유기화합물의 산화처리," 광주대학교 산업기술연구소, **10**, 141～160(1998).
12. 윤종문, "Removal of Aromatic Hydrocarbons by Catalytic Oxidation," 포항공과대학교 석사학위논문(1997).
13. 박진영, 김상채, 서성규, 유의연, "전이금속을 이용한 휘발성 유기화합물(VOCs)의 제거," '99추계학술연구발표회 논문집(Ⅱ), 대한환경공학회, pp. 309～310(1999).
14. Luo, M. F., Zhong, Y. J., Yuan, X. X., and Zheng, X. M., "TPR and TPD studies of CuO/CeO_2 catalysts for low temperature CO oxidation," *Appl. Catal., A : Gen.*, **162**, 121～131(1997).
15. 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).
16. Alvarez, G., O'Shea, M. C., V. A., Fierro, J. L. G., and Arias, P. L., "Alumina-supported manganese and manganese-palladium oxide catalysts for VOCs combustion," *Catal. Com.*, **4**, 223～238(2003).
17. Hong, S. S., Lee, G. H., and Lee, G. D., "Catalytic Combution of Benzene over Supported Metal Oxide Catalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(3), 440～444(2003).
18. Lindstrom, B., Pettersson, L. J., and Menon, G. P., "Activity and characterization of Cu/Zn, Cu/Cr and Cu/Zr on γ-alumina for methanol reforming for fuel cell vehicles," *Appl. Catal., A : Gen.*, **234**, 114～115(2002).
19. Kundakovic, L. and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems," *Appl. Catal., A : Gen.*, **171**, 19～23(1998).
20. Dow, W. P. and Huang, T. J., "Effect of chlorine on TPR and TPO behavior of an YSZ/γ-Al_2O_3 supported copper oxide catalyst," *Appl. Catal. A : Gen.*, **141**, 20～23(1996).
21. Kapteijn, F., Vanlangeveld, A. D., Moulijn, J. A., Andreini, A., Vuurman, M. A., Turek, A. M., Jehng, J. M., and Wachs, I. E., "Alumina-Supported Manganese Oxide Catalysts : I. Characterization: Effect of Precursor and Loading," *J. Catal.*, **150**, 94～104(1994).
22. Ferrandon, M., Carno, J., Jaras, S., and Bjornbom, E., "Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium I : Characterisation," *Appl. Catal., A : Gen.*, **180**, 141～151(1999).
23. Luo, M. F., Yuan, X. X., and Zheng, X. M., "Catalyst characterization and activity of Ag-Mn, Ag-Co and Ag-Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds," *Appl. Catal., A : Gen.*, **175**, 121～129(1998).
24. Zhao, Z., Yamada, Y., Ueda, A., Sakurai, H., and Kobayashi, T., "The role of redox and acid-base properties of silica-supported vanadia catalysts in the selective oxidation of ethane," *Catal. Today*, **93-95**, 163～171(2004).
25. Ferreira, R. S. G., Oliveira, P. G. P., and Noronha, F. B., "Characterization and catalytic activity of Pd/V_2O_5/Al_2O_3 catalysts on benzene total oxidation," *Appl. Catal., B : Environ.*, **50**, 243～249(2004).
26. Garcia, T., Solsona, B., Murphy, D. M., Antcliff, K. L., and Taylor, S. H., "Deep oxidation of light alkanes over titania-supported palladium/vanadium catalysts," *J. Catal.*, **229**, 1～11(2005).