

Pt/TiO₂ 촉매의 H₂ SCR 반응 특성에 관한 연구

김성수 · 최현진 · 홍성창^{*,†}

경기대학교 대학원 환경에너지시스템공학과, *경기대학교 환경에너지시스템공학과
(2009년 8월 4일 접수, 2009년 9월 2일 채택)

A Study on Reaction Characteristics of H₂ SCR using Pt/TiO₂ Catalyst

Sung Su Kim, Hyun Jin Choi, and Sung Chang Hong^{*,†}

Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Gyeonggi-do 442-760, Korea

*Department of Environmental Energy Systems Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do 442-760, Korea

(Received August 4, 2009; accepted September 2, 2009)

TiO₂를 담체로 한 Pt계 촉매를 이용하여 저온(80~150 °C) 영역에서 적용될 수 있는 H₂ SCR의 촉매 반응 특성을 조사하였다. 실험은 반응가스 중 수분, 산소, 촉매의 소성온도, H₂/NO_x 몰비, 공간속도에 대하여 수행하였다. Pt/TiO₂를 이용한 H₂ SCR 반응에서 수분은 inhibition으로 작용하였으며, 배가스 중 산소 농도가 희박할수록 반응활성이 증가하는 경향을 나타내었다. 하지만 산소가 존재하지 않을 때에는 NO_x와 H₂가 반응하여 NH₃ slip이 발생하였다. 또한 촉매의 상전이 문제에 의하여 600 °C 이하에서 소성하는 것이 가장 유리하였으며, H₂/NO_x 몰비가 증가할수록 반응 활성이 증가하였다. 하지만 H₂ slip은 몰비가 증가하여도 H₂가 H₂O로 산화되어 나타나지 않았다.

This work investigated the catalytic reaction characteristics of H₂ SCR applied at low temperature (80~150 °C) using Pt catalyst supported on TiO₂. The experiments were performed in terms of H₂O, O₂ in reaction gas, calcination temperature of the Pt catalyst, H₂/NO_x mole ratio, space velocity. H₂O was an inhibitor of reaction on H₂ SCR using Pt catalyst, catalytic performance increased as O₂ concentration decreased. Nevertheless, NH₃ slip generated by the reaction between NO_x and H₂ in the absence of O₂. While it was effective to calcine less than 600 °C by phase transition and the catalytic performance increased as H₂/NO_x mole ratio increased. However, H₂ slip was not observed at that increase mole ratio by H₂ oxidation to H₂O.

Keywords: Pt, H₂, SCR, NO_x

1. 서 론

질소산화물을 제거하는 여러 공정 중에서 암모니아를 환원제로 하는 선택적촉매환원법(NH₃-SCR) 공정은 암모니아 배출(10 ppm 이하)이 낮으면서 높은 NO_x 제거 효율(80~97%)의 장점으로 인하여 많이 보급되고 있다. 그러나 암모니아 사용 및 저장과 관련된 안정성 문제, 황산화물과 반응에 의해 생성된 ammonium bisulfate에 의해 촉매 및 장치의 파울링(fouling) 발생, 그리고 넓은 설치 공간의 필요성 등 여러 가지 단점이 있다. 따라서 암모니아를 사용하지 않고 다른 환원제를 사용하여 선택적촉매환원법을 수행하는 공정에 대한 필요성이 지속적으로 제기되고 있다.

NH₃-SCR 공정은 저온(150~360 °C), 중온(260~380 °C) 및 고온(340~600 °C)의 3개 온도 영역으로 구분되어 있다. 구분되어 있는 온도영역은 사용되는 촉매와 관련이 있다. 그러나 상당 부분 배가스의 온도는 80~150 °C로 NH₃-SCR 공정의 적용이 불가능한 실정이다. 특히 기동 및 정지가 잦은 중소형발전 시스템에서는 탈질반응기 가열에 시간이 많이 소요되므로 150 °C 이하의 저온에서 작동되는 탈질공정

을 필요로 한다. 낮은 온도의 배가스에 포함된 NO_x를 처리하려면, 배가스의 가열을 위한 버너, 열교환기 등 장치를 새로 설치해야 하며, 가열에 따른 운전비가 추가로 소요되는 단점이 있다. 따라서 암모니아가 아닌 비독성 환원제를 사용하고 반응온도가 낮은 질소산화물 저감공정의 필요성이 점차 높아지고 있는 실정이다.

이러한 문제점을 해결할 수 있는 NO_x 저감기술로서 비암모니아계 탄화수소를 환원제로 하는 SCR 공정이 대두되고 있다[1-7]. 이러한 비암모니아계 SCR 공정은 현재의 NH₃-SCR의 문제점을 극복하고 보다 효율적인 SCR 반응을 유도할 수 있다는 데에 큰 장점이 있다. 특히, 수소를 환원제로 이용한 NO_x의 SCR 공정은 가동온도가 저온일 뿐만 아니라, NO_x 저감효율에 있어 고효성을 나타내는 장점이 있으며[8-10], 또한 촉매로는 TiO₂, Al₂O₃ 등 산화물 형태의 담체에 활성물질인 Pt를 담지하여 제조한 것이 우수한 활성을 나타낸다고 알려져 있다[11-15]. 그러나 이러한 촉매들에 대한 기본적인 반응특성에 관한 연구가 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Pt계 촉매의 담체 영향, 수분에 대한 영향, H₂/NO_x 몰비 영향, 공간속도 등의 조사를 통하여 저온(70~150 °C)에서 높은 활성을 갖는 시스템의 현장적용에 기반이 될 수 있는 연구를 수행하고자 하였다.

† 교신저자(e-mail: schong@kyonggi.ac.kr)

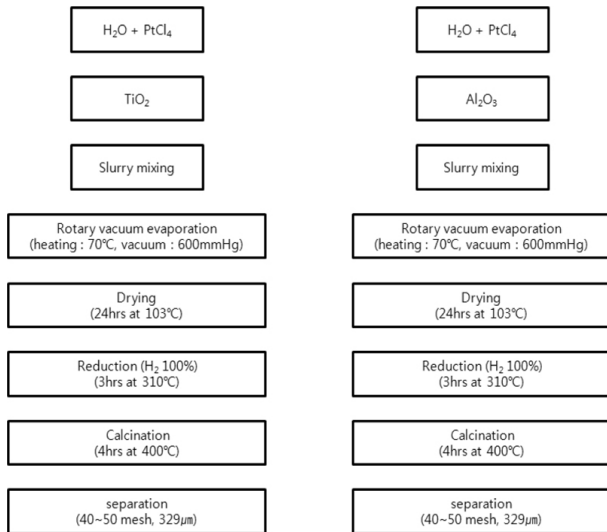


Figure 1. Flow diagram for the preparation of Pt catalysts.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에서 사용된 촉매는 지지체로 다양한 분야에서 사용되는 TiO₂, Al₂O₃에 대하여 동일한 Pt를 담지하여 제조되었다. 지지체는 첨가물의 효과를 배제하기 위하여 Millenium 및 Aldrich社에서 제조된 시약급 TiO₂ 및 Al₂O₃를 사용하였으며 촉매를 제조하는 방법은 Figure 1에 나타내었다. Pt의 전구체로 Platinum chloride [PtCl₄; Aldrich Chemical Co.]를 사용하였으므로 촉매의 독으로 작용할 수 있는 Chloride를 310 °C, 수소 분위기로 환원하여 제거하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 실험용 고정층 반응장치

Pt계 촉매에 의한 H₂ SCR 반응 실험 장치는 Figure 2와 같다. 본 실험 장치는 크게 가스주입부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석 부분으로 구성되어 있다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였으며, 반응기로 유입되는 부분은 수분이 응축되지 않도록 heating band를 이용하여 180 °C로 일정하게 유지하였다. 반응기는 내경 8 mm, 높이 60 cm인 석영관으로 제작하였으며, 촉매층을 고정하기 위하여 석영솜을 사용하였다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO, NO₂는 화학 발광 분석기(42C HL, Thermo Ins.)를 사용하였으며, 분석기로 유입되기 전에 수분은 완전히 제거한 후 분석기로 유입하였다. H₂ 분석은 GC (HP, 5890)를 이용하였으며, 검출기는 TCD를 사용하였다.

2.2.2. 반응 활성 실험

충진되는 촉매의 균일성을 유지하기 위하여 제조된 분말 촉매를 유압프레스를 이용하여 5000 pound의 힘으로 펠렛을 제조한 후 40~50 mesh 크기의 촉매를 선별하여 얻었다. 실험변수는 Table 1에 정리하였고, 실험방법은 다음과 같다. 먼저 촉매 일정량을 반응기 내로 충전하고, 3% O₂/N₂ 가스를 반응기 내로 주입하여 120 °C에서 30 min 간 유지한다. 실험온도가 정상상태에 도달하면 일정량의 모사가스를 반응기 내로 주입한 후 생성물의 농도가 일정해질 때까지 반응실험을 지속시켜 이 때의 농도를 기록하였다.

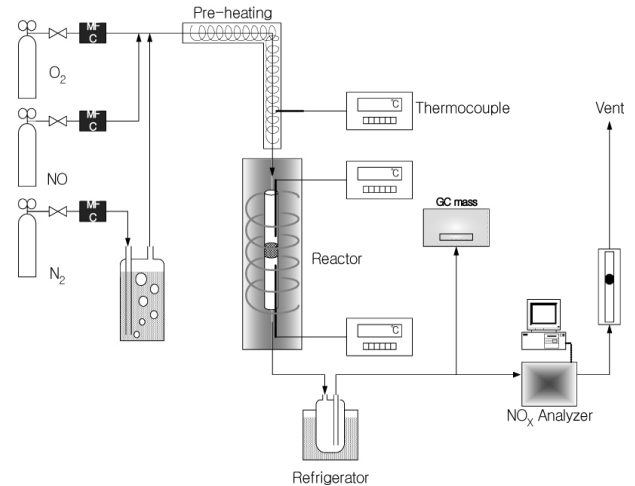


Figure 2. Schematic diagram a fixed bed reaction system consisted of gas feeder, main reaction and analysis.

Table 1. Experimental Conditions on Reaction System

Temperature (°C)	80~300	
Inlet gas conc. (N ₂ balance)	NOx (ppm)	800
	O ₂ (%)	3
	H ₂ O (%)	8
	H ₂ (ppm)	4000
Space velocity (hr ⁻¹)	10000~60000	
Total flow (cc/min)	500	

Table 2. Physical Properties of Various Supports Employed in the Present Study

materials	BET (m ² /g)	Particle size (nm) (phase)
TiO ₂	88.1634	23.94 (anatase)
Al ₂ O ₃	150	24 (gamma)

2.3. 촉매의 특성분석

본 연구에 사용된 담체의 물리적 특성은 XRD (X-ray Diffraction), BET (Brunauer-Emmett-Teller) 분석을 통하여 조사하였다. Figure 3에서 나타난 것과 같이 TiO₂는 완전한 anatase phase를 나타내고 있고, Al₂O₃의 경우 gamma phase를 나타내는 것을 알 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 담체 종류에 따른 H₂ SCR 반응 특성

SCR 초기의 연구는 자동차 배기가스 중의 NO를 제거하는데 우수한 귀금속 촉매를 사용하며 시작되었으며 Kobylinski와 Taylor[16]는 γ -Al₂O₃담체에 Pd, Pt, Rh 및 Ru을 담지시켜 NO제거에 사용하였으며, 환원제로는 CO 및 H₂를 사용하였다. 또한 담체의 영향으로 Wang [17] 등이 보고한 Pt계 촉매에서의 NO decomposition 반응에서 Al₂O₃, TiO₂ 등의 각 지지체가 상이한 반응활성을 나타낸다는 연구만 있을 뿐 H₂ SCR 반응에서 TiO₂와 Al₂O₃의 영향에 대해서는 연구가 미미한 실정이다. 따라서 담체간 활성을 비교하여 반응에 유리한 담체를 도출하는 것이 중요하다고 할 수 있다.

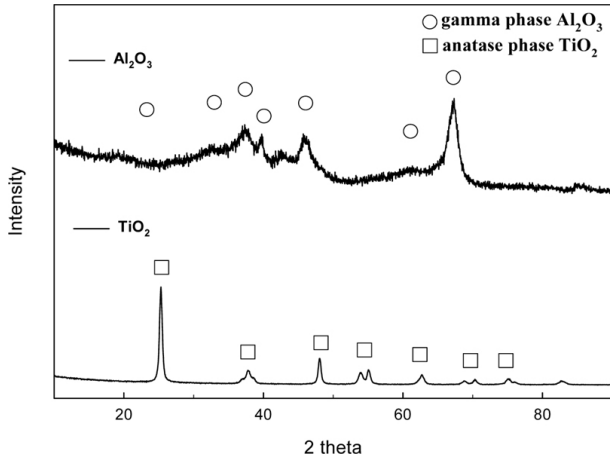


Figure 3. X-ray diffractogram of TiO₂, Al₂O₃ supports.

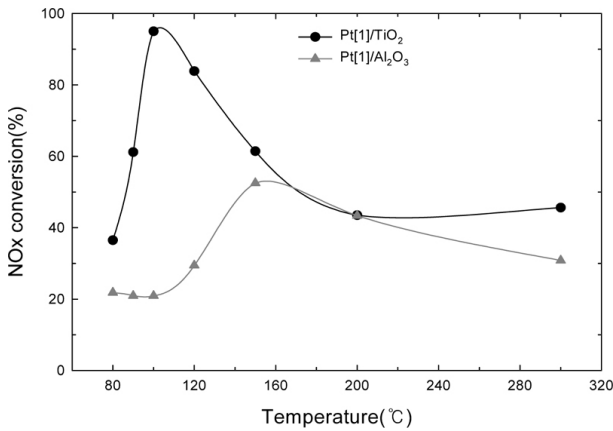


Figure 4. The effect of support on NO_x removal efficiency over Pt catalysts (Inlet gas : NO ; 350 ppm, NO₂ ; 50 ppm, O₂ ; 15%, H₂O ; 0%, S.V = 100000 hr⁻¹).

본 연구에서는 Al₂O₃, TiO₂ 두 가지의 담체에 대하여 동일량의 Pt를 담지하여 제조한 촉매의 반응활성을 비교하여 Figure 4에 나타내었다. 그 결과 Pt/TiO₂ 촉매가 Pt/Al₂O₃ 촉매보다 더 우수한 활성을 나타내어 이의 원인을 파악하고자 H₂ TPR 실험을 수행하였다. Resende 등 [18-20]은 Pt/TiO₂ 촉매의 H₂ TPR 실험을 수행하면 80 °C 부근에서 Pt⁴⁺, Pt²⁺가 metallic Pt로 환원된다고 하였고, Hoang[21] 등은 Pt/Al₂O₃ 계 촉매에서 190 °C 부근의 peak이 Pt⁴⁺가 metallic Pt로 환원된다고 하였다. Figure 5에서 나타난 것과 같이 Pt/TiO₂ 촉매(90 °C 부근)가 Pt/Al₂O₃ 촉매(190 °C 부근)보다 더 낮은 온도영역에서 metallic Pt로 환원되는 것을 확인할 수 있다. 이는 Pt/TiO₂ 촉매가 더 낮은 온도영역에서 PtO가 환원된 Pt site를 형성할 수 있는 것으로 설명되며 Burch [22] 등이 제안한 NO 제거 반응기구인 환원 Pt site에 NO가 흡착되고 흡착된 NO의 O가 Pt와 결합하여 NO가 N₂로 환원된다는 보고와 잘 일치한다. 따라서 상기의 결과에 의하여 SCR 반응 효율 차이가 발생했다고 할 수 있다.

Figure 6에는 온도에 따른 H₂ 전환율을 나타내었다. 저온에서 활성이 우수한 촉매는 미반응 수소 역시 그 온도에서 검출이 되지 않아 이미 SCR 반응이 온전히 이루어진 것으로 판단되며, 이러한 결과는 각 전환율이 최대가 되는 온도와 일치하는 경향을 보인다. 활성이 우수하지 않았던 Pt/Al₂O₃ 촉매의 경우에도 반응온도가 고온으로 증가

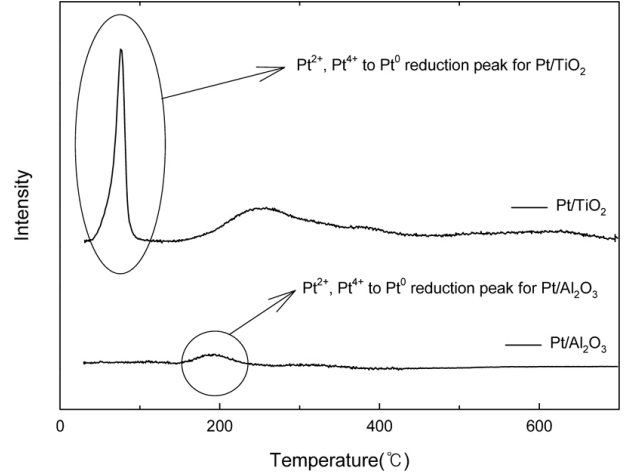


Figure 5. H₂-TPR profile according to temperatures over Pt catalysts (Inlet gas : H₂ ; 10%, Balance ; N₂, Cat. : 0.3 g).

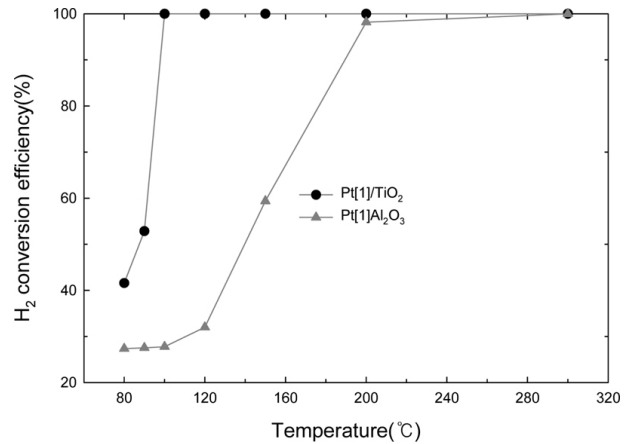


Figure 6. The effect of support on H₂ conversion over Pt catalysts (Inlet gas : NO ; 350 ppm, NO₂ ; 50 ppm, O₂ ; 15%, S.V = 100000 hr⁻¹).

함에 따라 미반응 수소가 점차 감소하며 이것은 고온(150 °C 이상)에서 H₂와 O₂가 반응하여 소모된 것으로 판단된다.

3.2. 수분의 영향

보일러 배가스에는 연료의 종류와 과잉산소비에 따라 다양한 농도의 수분이 포함되어 있다. Li[23] 등은 메탄을 환원제로 사용한 HC-SCR 반응에서 수분은 메탄뿐만 아니라 NO와도 경쟁 흡착을 하며 이로 인하여 반응성이 감소한다고 하였고 이를 TPD 실험으로 증명하였다. 사용된 V₂O₅/TiO₂, NiSO₄/Al₂O₃, CrO₃, MnO₂/Al₂O₃ 등의 모든 촉매에서 반응속도의 감소를 보였으며, 수분을 제거하면 초기의 활성을 회복한다고 하였다. 따라서 본 연구의 H₂-SCR 반응에서도 수분의 영향을 조사할 필요가 있어 수분의 유무가 NO_x 전환율에 미치는 영향을 조사하였으며 Figure 7에 나타내었다. Figure 4과 비교하였을 때 수분 첨가시 저온영역에서 NO_x 전환율이 약 20% 정도 감소함을 알 수 있었다. 상기의 결과를 더욱 명확히 하기 위하여 Figure 8에 나타난 것과 같이 H₂O off/on 실험을 수행하였다. 수분이 존재하고 정상상태의 반응을 유지하고 있을 때 수분의 공급을 차단하면 반응활성이 증가하고, 다시 수분을 공급하면 반응활성이 다시 감소하는 것을 확인

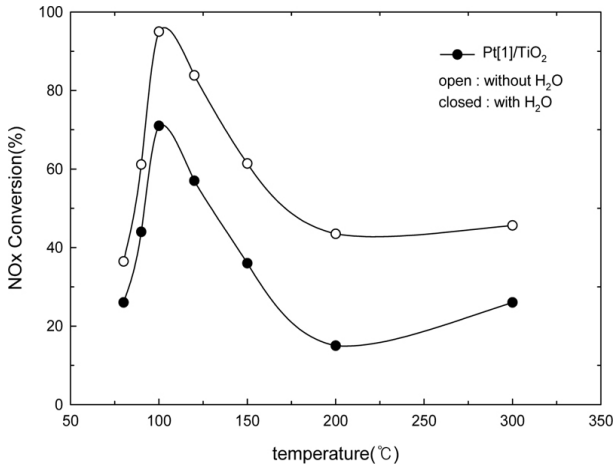


Figure 7. The effect of H₂O on NO_x removal efficiency over Pt catalysts (Inlet gas : NO ; 350 ppm, NO₂ ; 50 ppm, O₂ ; 15%, H₂O ; 0, 8%, S.V = 100000 hr⁻¹).

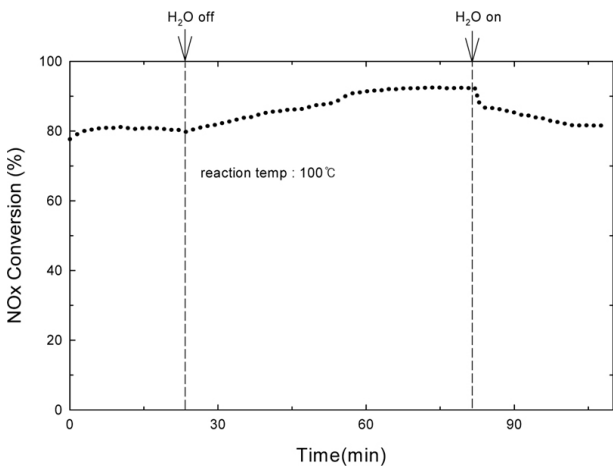


Figure 8. Decline of NO_x conversion with time after shut off of H₂O over Pt/TiO₂ (H₂/NO_x : 4.0, O₂ : 3%, H₂O : 8%, sv : 30000 hr⁻¹).

할 수 있다. 따라서 수분은 Pt 촉매의 H₂-SCR 반응에서 inhibition으로 존재함을 알 수 있고, 상기의 Li[23]가 주장하였던 것처럼 수분이 Pt 촉매상에서 반응물질과 경쟁적으로 흡착하여 반응속도가 감소하는 것으로 판단된다.

3.3. 산소의 영향

연료와 공기의 비율에 따라 배가스에 포함되는 산소의 농도가 다르므로 개발 탈질 시스템의 NO_x 제거 특성에 대한 산소의 영향을 조사하였다.

Figure 9의 결과에 의하면 산소가 존재하지 않을 때는 전 온도 범위에서 NO_x 제거율이 100%로 나타나고 있다. 하지만 산소농도가 점차 증가할수록 촉매의 활성이 감소함을 알 수 있다. Pt 촉매상에서 이러한 NO_x 제거율의 감소는 반응온도가 증가할수록 그 폭이 점차 커진다. 이러한 결과는 반응온도가 높고 산소가 존재하지 않을 때 수소가 산소와 반응하지 않고 온전히 반응물인 NO_x와 반응하여 N₂로의 반응이 일어났기 때문이며, 산소의 농도가 증가시에는 수소가 산소와 반응하여 H₂O로 변환되기 때문으로 사료된다.

한편, 산소가 없는 반응에서 특이할만한 점은 NH₃의 발생이다. 반

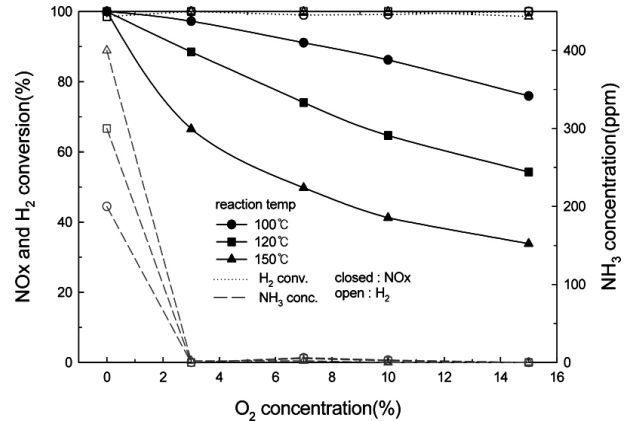


Figure 9. The effect of O₂ concentration on NO_x, H₂ conversion over Pt/TiO₂ (H₂/NO_x : 4.0, NO : 728 ppm, NO₂ : 70 ppm, H₂O : 0, sv : 30000 hr⁻¹).

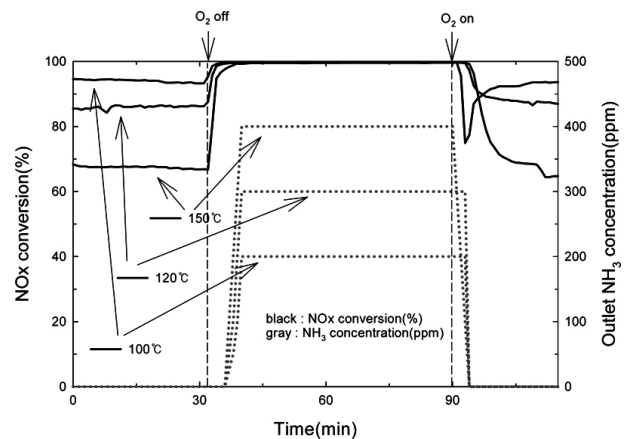
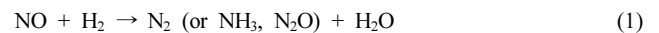


Figure 10. Decline of NO_x conversion with time after shut off of H₂ over Pt/TiO₂ (H₂/NO_x : 4.0, O₂ : 3%, H₂O : 8%, sv : 30000 hr⁻¹).

응식 (1)에 의하면 산소가 없을 때 공급되지 않은 NH₃의 존재는 H₂가 NO와 반응하여 질소산화물을 제거한 후 발생하는 부산물이라 판단된다.



이러한 반응기작을 좀 더 명확히 알아보기 위하여 Figure 10에 O₂ on/off 실험을 실시하여 나타내었다. 실험은 O₂, H₂, H₂O, NO_x를 동시에 투입하여 H₂-SCR 반응을 진행시키며 정상상태에 이르렀을 때 산소를 off/on하여 NO_x 제거율 및 NH₃의 생성을 관찰하였다. 산소를 차단하였을 때는 Figure 9의 결과에서처럼 모든 온도에서 NO_x 제거율이 100%를 나타내고 있다. 하지만 이 때 NH₃의 생성이 확인되며, 이러한 NH₃의 생성 반응은 반응온도가 높을수록 더욱 잘 일어난다. 산소를 다시 공급하였을 때 각 온도에서의 원래의 활성을 회복하며, NH₃의 발생은 없어진다.

3.4. H₂/NO_x mole ratio의 영향

NH₃-SCR에서는 환원제인 NH₃의 양을 증가시 SCR 활성이 증대되지만, 반응온도가 높아지면 NH₃가 제거해야 할 NO_x로 산화된다. H₂-SCR에서는 H₂가 오염물로 변환되지는 않지만 비용적인 면이나

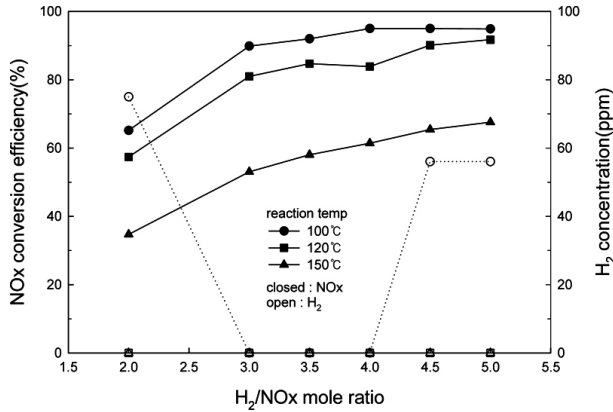


Figure 11. The effect of H_2/NO_x on NO_x conversion and H_2 concentration over Pt/TiO_2 ($NO : 728 \text{ ppm}$, $NO_2 : 70 \text{ ppm}$, $O_2 : 3\%$, $H_2O : 8\%$, $sv : 30000 \text{ h}^{-1}$).

SCR 반응을 방해하는 수분으로 바뀔 수 있으므로 주의해야 한다.

따라서 본 절에서는 환원제와 NO_x 의 mole ratio를 변화시켜가며 실험을 하여 Figure 11에 나타내었다. 결과에서처럼 촉매의 반응온도가 높아질수록 활성의 감소가 일어났으며, 또한 H_2/NO_x mole ratio가 증가할수록 NO_x 제거율 또한 증가함을 보인다. 최대 활성을 보이는 온도인 100°C 에서는 mole ratio가 4.0 이상인 시점에서 활성변화가 뚜렷하지 않다. 미반응 수소의 농도는 mole ratio 증가 시 발생되며, 이것은 촉매가 과량의 환원제와 함께 제거할 수 있는 NO_x 를 온전히 제거하고 남은 H_2 가 배출되는 것이다. 또한 반응온도의 상승 시 mole ratio가 증가하여도 미반응 H_2 가 배출되지 않는 것은 반응온도의 증가로 인한 H_2 의 H_2O 로의 산화에 의한 것으로 판단된다.

3.5. 공간속도의 영향

촉매공정을 설계 또는 시공할 경우 가장 중요한 변수는 촉매의 성능과 그 형태이다. 촉매의 성능과 형태에 따라 공정이 설치되어야 할 온도범위, 위치, 촉매량이 결정되고 촉매량에 따라 공정의 크기가 결정되기 때문이다. 공정이 새로 구성될 때는 프로세스의 크기와 최고 활성온도에 따라서 추가적인 동력 및 에너지가 필요한데 이때 저온 영역에서 고효율을 나타내는 촉매가 개발된다면 상당한 양의 에너지가 절감될 수 있다. 또한 높은 공간속도 조건에서도 우수한 반응활성을 나타낼 수 있다면 경제적으로 다른 촉매보다 유리하다. 따라서 촉매의 최적량을 결정하는 것이 중요하다. 따라서 공간속도별 실험을 수행하여 최적의 촉매량을 결정할 수 있는 조건을 확립하고자 하였다. Figure 12에서 보는 것과 같이 저온에서는 공간속도가 증가함에 따라 반응활성이 감소하는 것을 확인할 수 있으나 100°C 이상의 고온에서는 반응활성 차이가 미미한 것을 확인할 수 있다. 따라서 반응온도 영역 100°C 를 기준으로 하여 그 이하일 경우 촉매의 사용량을 공간속도 10000 hr^{-1} 에서 유지하고 그 이상일 경우에는 180000 hr^{-1} 정도에서 유지하여도 우수한 활성을 나타낼 수 있다.

4. 결 론

Pt/TiO_2 계 촉매의 수분, 산소, H_2/NO_x 몰비, 소성온도, 공간속도에 따라 H_2 SCR 반응특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Pt/TiO_2 촉매를 이용한 H_2 SCR 반응에서 수분은 반응물질과 경쟁 흡착에 의해 inhibition으로 작용하여 반응활성을 감소시킨다.

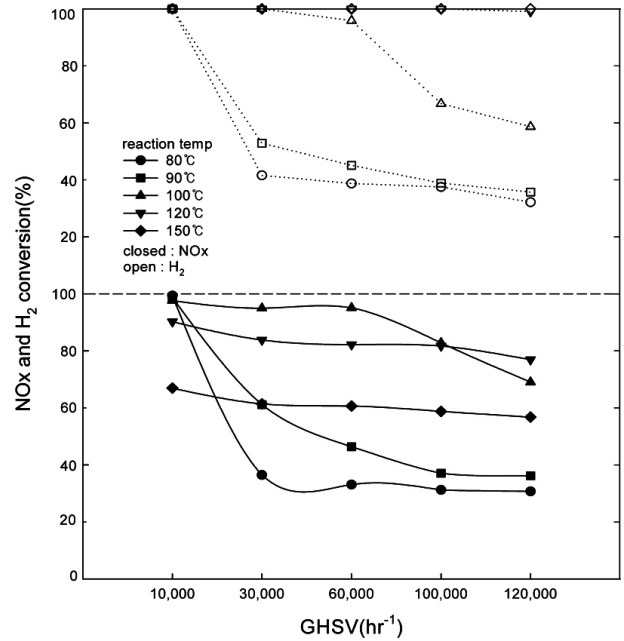


Figure 12. The effect of space velocity on NO_x conversion over Pt/TiO_2 ($H_2/NO_x : 2.0$, $NO : 650 \text{ ppm}$, $NO_2 : 150 \text{ ppm}$, $O_2 3\%$, $H_2O : 8\%$, $sv : 30000 \text{ hr}^{-1}$).

2) 반응가스 중 산소 농도가 희박할수록 반응활성이 증가하나 산소가 존재하지 않는 경우 NO 와 환원제인 H_2 의 반응에 의하여 부산물인 NH_3 가 생성되는 것을 확인할 수 있다. 따라서 H_2 SCR에서 NO_x 를 효율적으로 제거하기 위해서는 산소의 영향을 충분히 고려하여 효율적인 시스템을 구축하는 것이 관건이라 할 수 있다.

3) H_2/NO_x 몰비의 경우 4 이상에서 반응활성에 있어 큰 차이가 없으나 반응온도 100°C 의 경우 그 이상의 조건에서는 오히려 과잉 H_2 가 발생하게 되고, 몰비가 3 이하인 경우에도 반응활성의 감소로 인한 미반응 H_2 가 발생하므로 적절한 몰비로 운전이 필요하다 할 수 있다.

4) 공간속도는 반응 온도가 100°C 이상인 경우 반응활성에 크게 영향 받지 않으므로 180000 hr^{-1} 로 설정하여도 큰 무리가 없으나 100°C 미만인 경우 10000 hr^{-1} 이하로 설정해야 한다고 판단된다.

사 사

본고는 에너지관리공단의 에너지·자원기술개발사업(과제번호 : 2005-C-CT 01-P-02)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. I. Y. Lee, D. W. Kim, J. B. Lee, and K. O. Yoo, *J. KSEE*, **21**, 1339 (1999).
2. M. Iwamoto and H. Hamada, *Catal. Today*, **10**, 57 (1991).
3. R. Burch and D. Ottery, *Appl. Catal.*, **B**, **13**, 105 (1997).
4. A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno, and H. Ohuchi, *Appl. Catal.*, **2**, 71 (1993).
5. R. Burch and P. J. Milington, *Catal. Today*, **26**, 185 (1995).
6. M. Misno and K. Kondo, *Chem. Lett.*, 1001 (1991).
7. Y. Li and J. N. Armor, *Appl. Catal.*, **B**, **2**, L31 (1992).
8. R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, **70**, 296 (1966).

9. T. P. Kobylinski and B. W. Taylor, *J. Catal.*, **31**, 450 (1973).
10. T. P. Kobylinski and B. W. Taylor, *J. Catal.*, **33**, 376 (1973).
11. A. Fritz and V. Pitchon, *Appl. Catal. B: Environ.*, **13**, 1 (1997).
12. R. Burch and A. Ramli, *Appl. Catal. B: Environ.*, **15**, 49 (1998).
13. N. W. Cant, D. E. Angove, and D. C. Chambers, *Appl. Catal. B: Environ.*, **17**, 63 (1998).
14. A. Gervasini, P. Carniti, and V. Ragaini, *Appl. Catal.:Environ.*, **22**, 201 (1999).
15. W. Mannstadt and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **55**(1), 13298 (1997).
16. T. P. Kobylinski and B. W. Taylor, *J. Catal.*, **33**, 376 (1974).
17. X. Wang, S. M. Sigmon, J. J. Spivey, and H. H. Lamb, *Catal. Today*, **96**, 11 (2004).
18. C. Mazzocchia and A. Kaddouri, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **204** (2003).
19. S. C. Kim, *J. Hazard. Mater.*, **91**, 285 (2002).
20. Y. Sekine, *Atmos. Environ.*, **36**, 5543 (2002).
21. D. L. Hoang, S. A. F. Farrange, J. Radnik, M.-M. Pohl, M. Schneider, H. Lieske, and A. Martin, *Appl. Catal. A: Gen.*, **333**, 67 (2007).
22. R. Burch and P. J. Millington, *Catal. Today*, **26**, 185 (1995).
23. Y. Li, J. Paula, J. Battavio, and J. N. Armor, *J. Catal.*, **142**, 561 (1993).