

# 전이금속 담지 촉매상에서 휘발성유기화합물(BTX)의 완전산화

김상채 · 서성규\* · 유의연\*\*

목포대학교 환경공업교육과

\*여수대학교 환경공학과

\*\*전남대학교 화학공학과, 촉매연구소

## Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds(BTX) over the Supported Transition Metal Catalysts

Sang-Chai Kim · \*Seong-Gyu Seo · \*\*Eui-Yeon Yu

Dept. of Env. Eng. Edu., Mokpo National University

\* Dept. of Env. Eng., Yosu National University

\*\*Dept. of Chem. Eng., The Research Institute for Catal., Chonnam National University

### 요 약

상업유통식 고정층반응기를 이용하여 전이금속을 ALO-6에 담지한 촉매상에서 휘발성유기화합물인 벤젠, 톨루엔, 자일렌의 촉매산화에 관하여 조사하였다. 15% 전이금속/ALO-6 촉매상에서 톨루엔의 완전산화반응에 대한 활성의 크기는 Cu>Mn>Fe>V>Mo>Co>Ni>Zn의 순서였다. 15% Cu/ALO-6 촉매에서 소성온도의 증가는 비표면적을 감소시켰고 결과적으로 활성은 감소하였다. Cu/ALO-6촉매계에서 Cu의 담지량이 5%일 때 활성이 우수하였다. 5% Cu/ALO-6촉매상에서 벤젠, 톨루엔, 자일렌은 반응온도 380℃, 접촉시간 4.5 g-cat.hr./g-mole 이상일 때 이산화탄소로 완전산화 되었다. 반응물에 따른 활성순서는 톨루엔>자일렌>벤젠 이었다. 반응물의 농도가 증가함에 따라 self-poison 에 기인하여 활성은 감소하였다.

**Abstract** : Catalytic oxidation of volatile organic compounds(benzene, toluene, xylene) over transition metals/ALO-6 catalysts was investigated in a fixed bed flow reactor system at atmospheric pressure. The orders of catalytic activities for the complete oxidation of toluene were

Cu>Mn>Fe>V>Mo>Co>Ni>Zn for 15% transition metals/ALO-6 catalyst system. Increasing the calcination temperature resulted in decreasing the specific surface areas of catalysts, subsequently the catalytic activity. The loading of Cu on ALO-6 had a great effect on the catalytic activity and 5% Cu/ALO-6 catalyst showed higher catalytic activity, which may be contributed to the uniformly distributed active sites. Benzene, toluene and xylene were completely oxidized to carbon dioxide over 5% Cu/ALO-6 catalyst at over 380°C and 4.5 g-cat.hr./g-mole. The orders of the kinds of reactants for catalytic activity over 5% Cu/ALO-6 were toluene>xylene>benzene. As the concentration of reactant increased, the catalytic activity decreased due to self-poison of reactant..

## 1. 서 론

휘발성유기화합물(volatile organic compounds: 이하 VOCs라 한다)은 상온,상압에서 Reid vapor Pressure가 10.3kPa 이상인 탄화수소 물질로서 여러 형태로 대기중이나 수질중에 존재하고, 인간의 주변환경 및 건강에 직접적으로 해를 끼친다. 간접적으로는 대기중 광화학반응에 참여하여 오존(O<sub>3</sub>)을 생성시키거나 스모그 생성의 전구체로 작용한다. 현재 미국에서는 The Clean Air Act Amendments of 1990에 의해 189종의 VOCs 물질이 규제의 대상이 되고 있으며 이들 배출 VOCs의 90%를 감축하도록 요구되고 있다[1]. 우리나라에서는 1999년부터 대기환경보전법 제8조 2항 규정에 의하여 대기환경규제지역내 (석유화학 정제업, 자동차 제조업, 주유소, 자동차 정비업소, 세탁시설, 기타제조업등) VOCs를 규제토록 되어 있다[2,3].

국내에서 활용하고 있는 대표적인 VOCs 제거 기술로는 흡착법, 직접연소법 그리고 촉매연소법 등이 있다. 흡착법은 고농도의 VOCs처리에 적합하며 2차오염물이 발생한다. 직접연소법은 연료의 사용량이 많아 처리비용이 높으며 질소산화물이 많이 발생한다. 이 중에서도 촉매연소법은 낮은 반응온도(250~400°C)에서 운전이 될 수 있으므로 연간운전비가 적게 든다. 또한 적용규모범위가 넓고 system이 compact하여 설비확장이 용이하며 폐열의 활용이 가능한 장점이 있다[4]. 촉매연소법에 사용되는 촉매는 보통 귀금속담지촉매(Pt, Pd)계[5,6], 귀금속과 금속산화물 혼합촉매계[7,8] 그리고 금속산화물 촉매계[9-11]로 대별할 수 있으나 주로 귀금속을 포함한 촉매계가 사용되고 있다. 그러나 귀금속이 포함된 촉매는 활성은 우수하나 전체적인 공정의 단가를 상승시키고 있다 [12,13].

따라서 본 연구에서는 귀금속계 촉매를 대체할 목적으로 VOCs의 완전산화반응에 고활성을

갖고 경제성이 있는 전이금속담지 촉매계를 개발하기 위하여 석유화학관련산업에서 많이 발생하는 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌을 목적 VOCs로 하고 Cu, Mn, Mo, Fe, V, Co, Ni, Zn을 ALO-6에 담지하여 담지량, 소성온도 그리고 반응매개변수등에 따른 활성을 조사하였다. 촉매의 구조적 특성은 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 와 XRD (X-ray diffractometer)분석으로 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매제조

촉매와 담체로는 Table 1에 나타낸바와 같은 시판용의 시약을 사용하여 제조하였다. 일정량의 시약 수용액에 담체를 일정량 첨가하여 80°C의 magnetic hot plate상에서 증발시켜 paste를 얻고 이를 120°C의 건조기에서 24시간 건조시켰다. 결과적으로 생성된 일정 담지량의 촉매들을 400°C에서 2시간 700°C에서 4시간 소성시키거나 400°C, 500°C와 600°C에서 각각 6시간 소성시켜 최종촉매를 얻었다.

Table 1. Precursors for catalyst preparation

Chemicals	Supplied from
NH <sub>4</sub> V <sub>3</sub>	Aldrich Chemical Company Inc.
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> · 4H <sub>2</sub> O	
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Asian Catalysts
ALO-6( γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	

2.2. 실험장치 및 방법

반응실험은 Fig. 1과 같은 통상의 고정층 상압 유통식 반응장치를 사용하였다. 실험에서 산화제로 사용한 공기, purge 가스로 사용한 질소는 고순도가스를 사용하였고 유량조절기(UNIT CO. LTD)로 유량을 조절하였으며 유량조절기 전후에 filter 와 check valve를 설치하였다.

80 -90℃로 가열하였다. 반응기는 고정층반응기로써 내경이 1.2cm, 길이가 35cm인 Y자형의 석영관을 이용하였으며 Raschig ring 상의 석영층상에 0.3 ~ 0.5g의 촉매를 충전하였다. 반응온도는 촉매층의 중심부에 설치된 열전대(chromel-alumel)와 PID 온도조절기를 이용하여 200 ~ 400℃ 범위에서 반응을 수행하였다. 모든 촉매는 반응전에 200℃에서 50cc/min의 공기

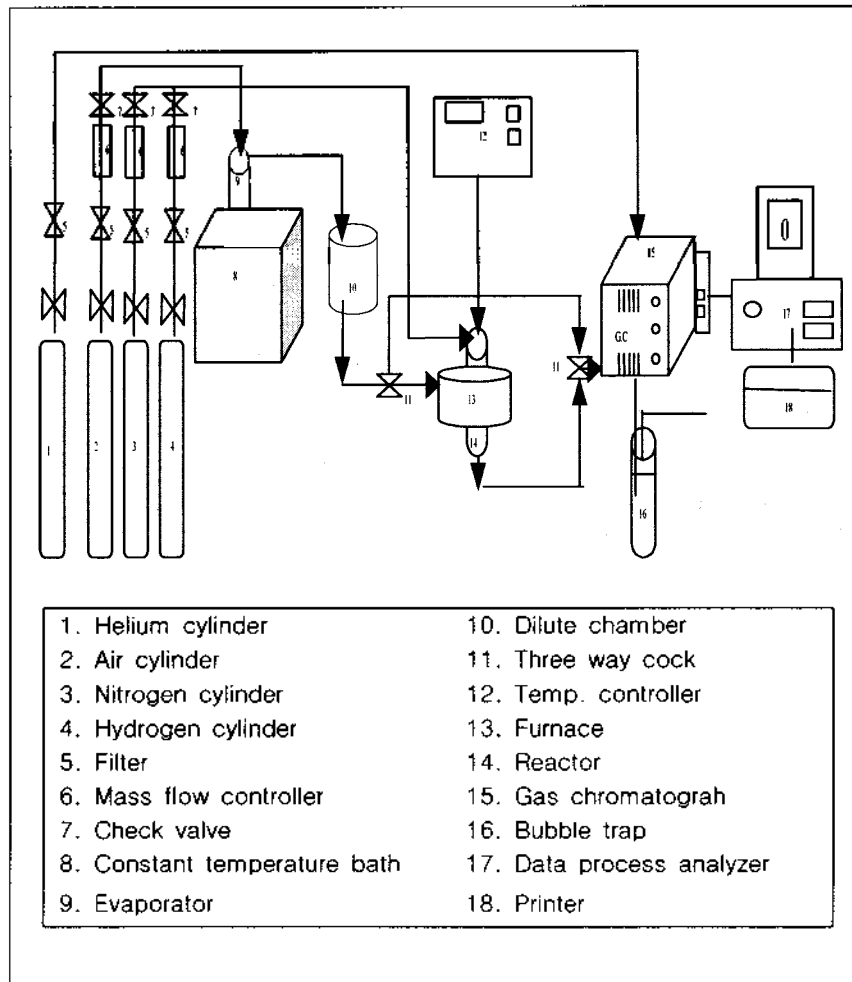


Fig.1. Schematic diagram of experimental apparatus.

벤젠(Fisher chemical), 톨루엔(Fisher chemical) 그리고 자일렌(Fisher chemical)은 저온항온조(Fisher Scientific, USA)내에 설치된 증발관을 통하여 공기에 의한 동반 증발로 반응기에 공급되도록 하였으며, 반응물중의 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌의 농도는 항온조의 온도를 변화시키고 또한 공기회석관을 설치하여 조절되었으며 VOCs의 흡착을 방지하기 위하여 회석관을

로 1시간 전처리하여 사용하였으며 증발관에서 GC(Gas chromatograph)에 이르는 각 연결관은 반응물과 생성물의 응축을 방지하기 위하여 열선으로 감아 120℃를 유지하였다. 반응물과 생성물의 분석은 GC(GC-14A, Shimadzu, Japan)와 data 분석시스템을 이용하였다. 분석컬럼은 5% bentone-34, 5% DNP/simalite(60 ~ 80 mesh,

3mm  $\Phi$  x 3m)와 Porapak Q(50 ~ 80 mesh, 3mm  $\Phi$  x 3m) 및 Molecular sieve 5A(60 ~ 80 mesh, 3mm  $\Phi$  x 3m)를 사용하였다.

촉매의 구조적특성은 X-선회절분석(XRD, Geigerflex, Rigaku), 표면적은 BET표면적측정장치(AVSA, ASAP2000, Micromeritics)로 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

전이금속/ALO-6 촉매에 의한 휘발성유기화합물인 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌의 완전산화반응에 대한 촉매의 활성을 비교하기 위하여 상압유동식 반응장치를 이용하여 반응온도; 200 ~ 380°C, 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌 농도; 150 ~ 1400 ppm, W/F; 2.8 ~ 5.2g-cat. hr/g-mol의 조건에서 실험을 진행하였으며 VOCs의 전화율(X)은 다음과 같이 정의하여 정리하였다.

$$\text{Conversion}(X) = \frac{\text{반응한 VOC}_s \text{의 몰수}}{\text{공급한 VOC}_s \text{의 몰수}} \times 100(\%)$$

석영반응기와 Raschig ring이 반응에 영향을 미칠 수 있으므로 반응기에 촉매를 채우지 않고 Raschig ring 만 채운상태에서 blank 실험을 한 결과, 반응온도 500°C까지 반응이 일어나지 않았다. 따라서 실험온도 범위의 반응온도 380°C까지는 반응기와 Raschig ring에 의한 반응성을 배제할 수 있었다.

#### 3.1. 전이금속종류에 따른 반응성

VOCs 산화반응에 활성이 우수한 귀금속계 촉매를 대체하기 위하여 주기율표상에서 전이금속계에 속하는 금속중에서 Cu, Mn, Mo, Fe, V, Co, Ni, Zn을 선정하고 담지촉매를 제조하여 그 활성을 조사하였다.

Fig.2에 반응온도 200 ~ 350°C 범위에서 15% 전이금속(Cu, Mn, Mo, Fe, V, Co, Ni, Zn)/ALO-6 촉매상에서 톨루엔 산화반응의 활성을 나타냈다. 실험한 모든 촉매계에서 이산화탄소와 물만 생성되었으며 다른 부생성물은 관찰되지 않았다.

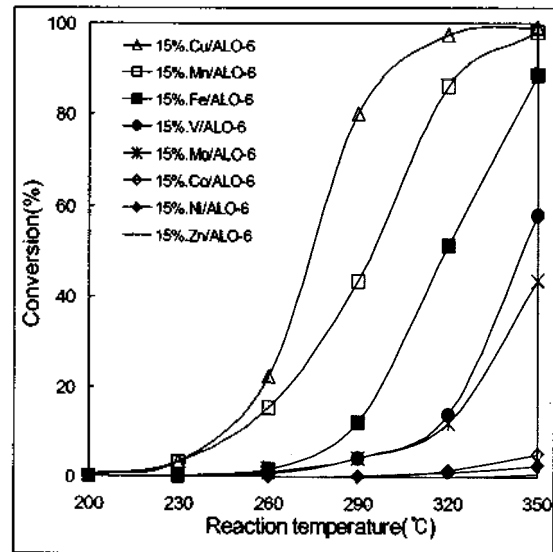


Fig.2. Toluene conversion as a function of temperature over the various transition metals/ALO-6 catalysts.

Reaction condition :

catalyst weight = 0.5g

toluene concentration = 1000 ppm in air

total flow rate = 40cc/min

15% Co/ALO-6와 15% Ni/ALO-6 촉매는 반응온도 290°C 에서 거의 활성을 보이지 않았으며 반응온도 350°C에서도 전화율은 5% 이하였고, 15% Zn/ALO-6 촉매는 350°C에서도 거의 활성을 나타내지 않았다. 15% Fe/ALO-6, 15% V/ALO-6 와 15% Mo/ALO-6 촉매는 반응온도 290°C에서는 전화율이 20% 이하였고 350°C에서 전화율이 각각 88.6, 58.1% 와 43.6%를 보여주어 전체 촉매계들 중에서 중간 정도의 활성을 갖는 촉매군들로 나타났다. 15% Cu/ALO-6와 15% Mn/ALO-6촉매는 반응온도 290°C에서 각각 79.2% 그리고 42.3%의 전화율을 나타냈고 350°C에서는 98% 이상의 전화율을 보여주어서 전체적으로 활성이 우수한 촉매군임을 알 수 있었다. ALO-6에 전이금속을 담지한 촉매상에서 톨루엔 완전산화반응의 활성순서는 Cu>Mn>Fe>V>Mo>Co>Ni>Zn 이었으므로 이후의 실험은 Cu촉매계를 중심으로 진행되었다.

#### 3.2. 소성온도의 영향

Fig.3에 3.1절에서 우수한 촉매능을 보인 15%

Cu/ALO-6 촉매를 선정하여 촉매제조시, 소성온도에 따른 반응활성을 반응온도 200 ~ 350℃ 범위에서 나타냈다. 400℃와 500℃에서 소성한 촉매의 활성은 반응온도 290℃에서 전환율이 각각 80.2%와 78.6%이었고 320℃에서 전환율은 각각 98.5%와 97.4%를 보여주어 400℃에서 소성한 촉매의 활성이 약간 높았다. 소성온도 600℃와 700℃의 촉매의 활성은 소성온도 600℃의 촉매가 700℃의 촉매보다 활성이 좋았으며 반응온도 290℃에서 전환율은 각각 63.2%와 57.7%이었고 320℃에서 전환율은 각각 91.6%와 89.5% 정도였다. 실험범위 내에서 소성온도가 증가할수록 촉매의 활성이 감소하였으므로 소성온도에 따른 촉매의 특성변화를 조사하기 위하여 이들 촉매들의 XRD 분석과 비표면적 측정을 하였다.

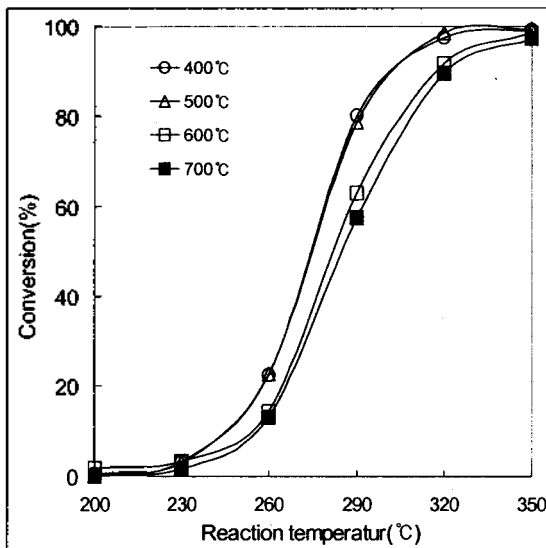


Fig.3. Toluene conversion as a function of temperature over 15% Cu/ALO-6 catalyst treated with the different calcination temperature.

Reaction condition :  
catalyst weight = 0.5g  
toluene concentration = 1000 ppm in air  
total flow rate = 40cc/min

Fig.4에 소성온도에 따른 15% Cu/ALO-6 촉매들의 XRD 분석결과를 나타냈다. 400℃, 500℃, 600℃ 그리고 700℃에서 소성한 촉매들에서 회절강도가  $2\theta = 35.4, 38.6, 48.6$  순서로 CuO상만이 지배적으로 나타났고 소성온도가 증가하여도

CuO상 외에 어떤 새로운 결정상도 나타나지 않았다 따라서 소성온도 증가에 따른 활성감소는 결정상의 변화와는 무관한 것을 알 수 있었다.

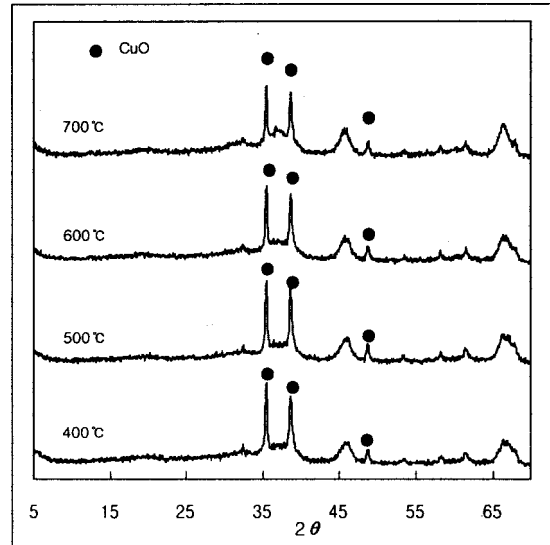


Fig.4. XRD results for 15% Cu/ALO-6 catalyst with different calcination temperature.

Table 2에 촉매들의 비표면적 측정결과를 나타냈다. 15% Cu/ALO-6 촉매의 비표면적은 소성온도가 증가함에 따라 sintering이 발생하여 감소하였으며, 소성온도 증가에 따른 촉매의 활성감소는 부분적으로 비표면적의 감소에 기인한 활성점의 손실에 의한 것임을 알 수 있었다.

### 3.3. 담지량의 영향

Fig.5에 100% Cu와 ALO-6에 Cu를 1, 5, 10, 15%로 달리하여 담지한 촉매의 활성을 반응온도 200 ~ 350℃ 범위에서 나타냈다. 전체 반응온도에서 담지량이 5%에서 15%까지는 담지량이 증가함에 따라 촉매의 활성이 감소하였고 320℃에서 5% Cu/ALO-6, 10% Cu/ALO-6 그리고 15% Cu/ALO-6 촉매의 전환율은 각각 96.5%, 94.7% 그리고 92.8%이었다. 그러나 담지량이 1% 일때는 촉매의 활성이 현저하게 감소하였으며, 320℃에서 Cu촉매의 전환율은 81.9%로 1% Cu/ALO-6 촉매보다 훨씬 높으나 15% Cu/ALO-6촉매보다는 낮았다. Table 3에 이 촉매들의 비표면적을 나타냈다. Cu의 담지량이 증가함에 따라 비표면적은 감

소하였으나 담지량 증가에 따른 전화율은 volcano 형태를 나타내므로 반응활성은 담지량에 기인한 비표면적 변화와는 직접적인 관계가 없음을 알 수 있었다.

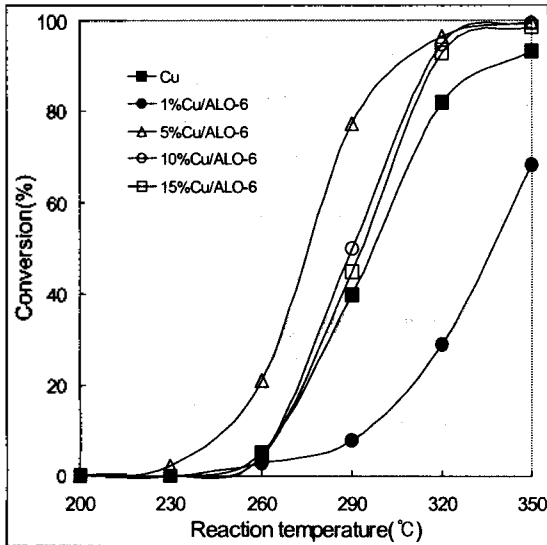


Fig.5. Toluene conversion as a function of temperature over the different loading of Cu on ALO-6 catalysts.

Reaction condition :  
 catalyst weight = 0.5g  
 toluene concentration = 900 ppm in air  
 total flow rate = 60cc/min

Table 3. BET surface area

Catalyst	Surface area(m <sup>2</sup> /g)
1% Cu/ALO-6	210.0
5% Cu/ALO-6	206.2
10% Cu/ALO-6	203.6
15% Cu/ALO-6	181.8

Fig.6에 ALO-6와 1 ~ 15% Cu/ALO-6촉매들의 XRD분석결과를 나타냈다. ALO-6, 1%와 5% Cu/ALO-6촉매는 ALO-6의 특성을 나타내는 무정형 형태를 보여주었고 어떠한 Cu상도 나타나지 않았다. 이는 Cu가 담체 표면에 고르게 분산되었기 때문으로 생각된다. 10%와 15% Cu/ALO-6촉매에서는 최절강도가 2θ = 35.4, 38.6, 48.6 순서

로 CuO상만 나타났으며 담지량이 증가함에 따라 CuO상의 크기는 증가하였으나 다른 상들은 관찰되지 않았다. 따라서 담지량이 1%인 Cu/ALO-6촉매에서는 Cu 담지량이 작아 유효활성점의 부족으로 활성이 낮은 것으로 생각되며 5% 이상의 담지량에서는 5%일 때 ALO-6에 유효활성점이 고르게 분산되어 최적의 활성을 갖는 것으로 판단된다.

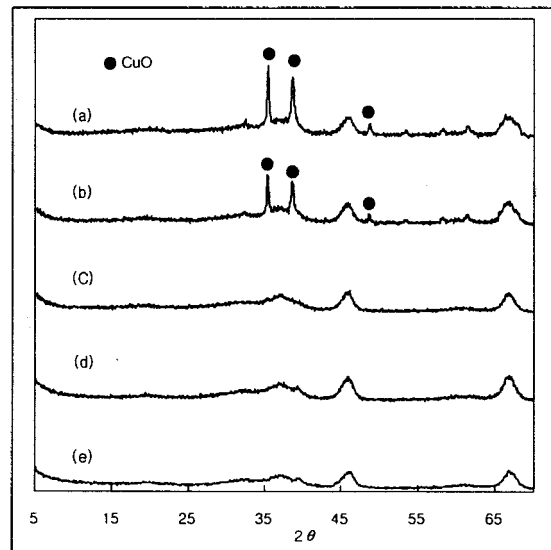


Fig.6. XRD results for the various catalysts.  
 (a) : 15% Cu/ALO-6 (b) : 10% Cu/ALO-6  
 (c) : 5% Cu/ALO-6 (d) : 1% Cu/ALO-6  
 (e) : ALO-6

### 3.4. 반응시간, 반응물농도, 접촉시간 과 반응물의 영향

Fig.7 에 톨루엔 농도가 800 ppm과 900 ppm 일 때 각각 반응온도 290°C와 320°C에서 반응시간에 따른 전화율을 나타냈다. 반응 24시간 내에서는 반응시간에 따른 5% Cu/ALO-6촉매의 톨루엔 전화율은 290°C(800 ppm)와 320°C(900 ppm)에서 각각 약 93.2%와 99.7%로 일정하게 유지되었다. 따라서 탄소침적이나 sintering등에 의한 유효 활성점의 손실은 발생하지 않은 것으로 생각되어 모든 실험은 24시간 이내에 하였다.

Fig.8에 5% Cu/ALO-6촉매상에서 톨루엔 농도 160 ppm, 1000 ppm 그리고 1400 ppm에서 반응온도에 따른 전화율을 나타냈다. 톨루엔 농도가 160 ppm일 때 반응온도 290°C에서 전화율은

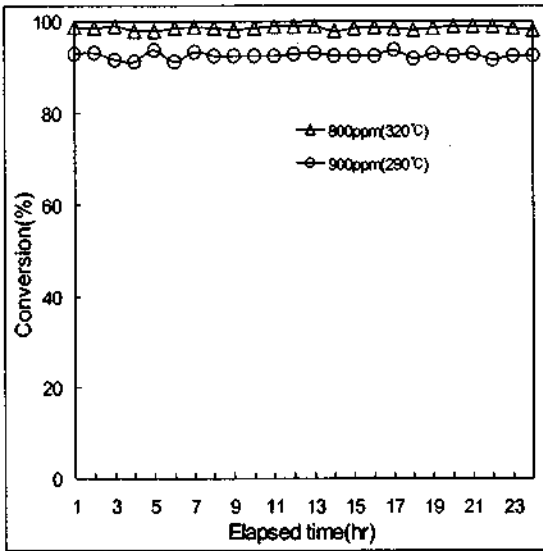


Fig.7. Toluene conversion as a function of time over 5% Cu/ALO-6 catalyst.  
 Reaction condition :  
 catalyst weight = 0.5g  
 total flow rate = 40cc/min

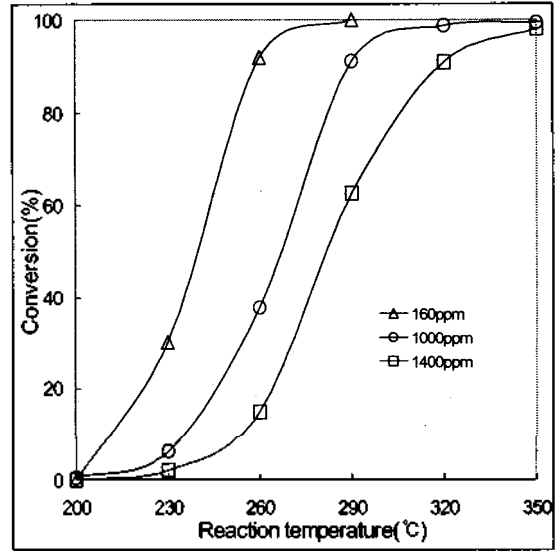


Fig.8. Toluene conversion as a function of temperature at the different concentrations over 5% Cu/ALO-6 catalyst.  
 Reaction condition :  
 catalyst weight = 0.5g  
 total flow rate = 40cc/min

100% 이었으며 1000 ppm일 때는 반응온도 320°C에서 전화율은 99.7% 이었고 1400 ppm일 때는 반응온도 350°C에서 98.2% 이었다. 톨루엔 농도가 증가함에 따라 완전산화할 수 있는 반응온도가 약 30°C씩 증가하여 결과적으로 반응활성이 감소하였다. 이러한 활성감소는 반응물의 농도가 증가함에 따라 반응물에 의한 self-poison 효과가 증가하여 반응속도가 감소 되기 때문으로 생각된다.

Fig.9에 5% Cu/ALO-6촉매상에서 접촉시간에 따른 톨루엔의 전화율을 나타냈다. 접촉시간이 증가함에 따라 전화율도 증가하였다. 특히 320°C에 비하여 260°C와 290°C의 중간영역의 반응온도에서 접촉시간이 증가함에 따라 전화율의 증가속도가 컸다.

Chu와 Windawi[14]는 벤젠보다 메틸그룹이 있는 방향족화합물이 산화하기 어렵기 때문에 Pt/active carbon계 촉매상에서 반응활성의 크기는 벤젠>톨루엔>자일렌으로 보고하였다. 그러나 Fig.10에 5% Cu/ALO-6촉매상에서 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌의 반응온도에 따른 전화율을 나타낸바와 같이 반응물별 촉매의 활성은 톨루엔이 가장 좋았고 자일렌 그리고 벤젠의 순서임을 알 수 있었다. 따라서 Chu와 Windawi의 보고와는

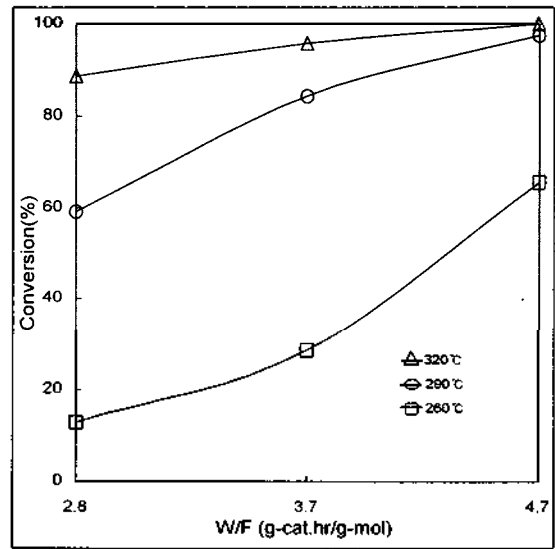


Fig.9. Toluene conversion with the contact time over 5% Cu/ALO-6 catalyst.  
 Reaction condition :  
 toluene concentration = 650 ppm in air  
 total flow rate = 40cc/min

달리 반응물의 물리화학적 특성 보다는 촉매계에 따른 촉매의 특성이 반응활성을 지배하는 것으로 판단된다. 반응온도 380℃, 접촉시간 4.5g-cat.hr./g-mole 이상의 조건에서 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌을 100% 제거할 수 있었다. 따라서 5% Cu/ALO-6촉매계는 BTX계 VOCs의 제거용 촉매로서 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

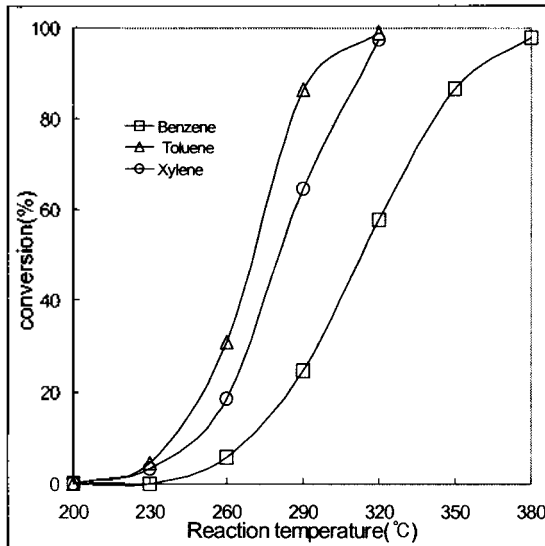


Fig.10. BTX conversion as a function of temperature over 5% Cu/ALO-6 catalyst. Reaction condition : catalyst weight = 0.5g toluene concentration = 800 ppm in air total flow rate = 60cc/min

#### 4. 결 론

대표적인 VOCs중 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌을 제거하기 위한 효율적인 전이금속계 촉매를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

15% 전이금속/ALO-6 촉매계에서 톨루엔 완전산화반응 활성의 크기는 Cu>Mn>Fe>V>Mo>Co>Ni>Zn의 순서였다. 소성온도의 증가에 따른 촉매의 비표면적 감소는 활성감소를 이끌었으며 촉매의 결정상의 변화는 관찰되지 않았고 CuO상으로 존재하였다. Cu촉매계에서 Cu의 담지량이 촉매의 활성에 큰 영향을 미쳤으며 5% Cu/ALO-6촉매의 활성이 우수하였다. 반응물농도가 증가함에 따라 반응물의 self-poison에 의하여 활성이 감소하였다. 반응물종류에 따른 반응활성의

크기는 톨루엔>자일렌>벤젠 순서였다. 5% Cu/ALO-6촉매상에서 반응온도 380℃, 접촉시간 4.5g-cat.hr./g-mole 이상에서 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌을 100% 제거할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Kelly, T.J., Mukund, R., Spicer, C.W. and Pollack, A.J. : Environ. Sci. Technol., 28(8), 378(1994).
- 2) 환경부고시 제1998-77호 (1998)
- 3) 김윤신 : 휘발성 유기화합물질 규제대상설정 및 관리방안에 관한 연구, 한양대학교, (1997).
- 4) Kosusko, M. and Nunez, C.M. : J. Air Waste Manage.Assoc., 40(2), 254(1990).
- 5) Mingqian Z., Bing Z. and Karl T.C. : Appl. Catal. B: Environmental, 13, 123(1997).
- 6) Jeffrey, C.S. and Chang T.Y. : Catal.Today, 44, 111(1998).
- 7) Feijen-Jeurissen, M.M.R., Jorna, J.J., Nieuwenhuys, B.E., Sinquin, G., Petit, C. and Hindermann, J.P. : Catal.Today, 54, 65(1999).
- 8) Gangwal, S.K., Mullins, M.E., Spivey, J.J. and Caffrey, P.R. : Appl.Catal., 36, 231 (1988).
- 9) Cordi, E. M., O'Neill P. J. and Falconer J. L. : Appl. Catal. B: Environmental, 14, 236 (1997).
- 10) Parida K.M. and Amarendra S. : Appl. Catal. A: General, 182, 249(1999)
- 11) Papaefthimiou P., Ioannides T. and Verykios X. E. : Appl. Catal. B: Environmental,



---

13, 175(1997).

12) Noordally, E., Richmind, J.R. and Tahir,  
S.F. : Catal. Today, 17, 359(1993).

13) Spivey J. J. : Ind.Eng.Chem.Res., 26,  
2165(1987).

14) Chu, W. and Windawi, H. : Chem.Eng.Prog.  
92(3), 37 (1996).