한국대기환경학회지 제 20 권 제 5 호
J. KOSAE Vol. 20, No. 5 (2004) pp. 663~670
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment

유해 유기화합물의 제거를 위한 폐 산업용 촉매의 이용에 관한 연구

Study of using Waste Industrial Catalyst for the Removal of Harmful Organic Compounds

서 성 규[1] · 김 상 채*
목포대학교 환경교육과, [1]여수대학교 건설환경공학부

(2004년 7월 29일 접수, 2004년 9월 23일 채택)

Seong Gyu Seo[1] and Sang Chai Kim*
Department of Environmental Education, Mokpo National University
[1]Department of Civil & Engineering, Yosu National University

(Received 29 July 2004, accepted 23 September 2004)

Abstract

The catalytic oxidation of benzene, toluene and xylene over a spent industrial catalyst (Pd-based) was investigated in a fixed bed flow reactor system. According to the priming condition, the properties of a spent Pd-based catalyst were characterized by XRD (X-ray diffraction), BET (Brunauer-Emmett-Teller) and ICP (Inductively coupled plasma). When air was used as a primer, optimum priming temperature was found to be 200°C, and the catalytic activity decreased as the priming temperature increased. When a spent Pd-based catalyst primed with air at 200°C was re-treated with hydrogen at 200°C, 300°C or 400°C, respectively, the catalytic activity increased and thermal effect were negligible. HNO_3 aqueous solution priming resulted in slight decrease of the catalytic activity, with little effects on HNO_3 concentrations. The activity of a spent Pd-based catalyst with respect to VOC molecule was observed to follow sequence : xylene > toluene > benzene. Benzene, toluene and xylene could be removed to almost 100% by a spent Pd-based catalyst primed with hydrogen.

Key words : Spent industrial catalyst, Catalytic oxidation, Priming, Benzene, Toluene, Xylene

1. 서 론

휘발성유기화합물(volatile organic compounds: 이하 VOCs라 한다)은 비점이 0~100°C인 초휘발성유기화합물, 100~260°C인 휘발성유기화합물 그리고 260~400°C인 준휘발성유기화합물로 분류할 수 있다. VOCs는 개별성분에 따라서는 독성이 있고 돌연변이성, 발암성, 기형성을 유발하는 물질로 알려져 있으며 오존과 광화학스모그의 전구체로서 대기환경오염의 주요지표로 이용하는 국가가 증가하는 추세이다. 우리나라에서는 1999년부터 대기환경보전법 제8

* Corresponding author
Tel : +82-(0)61-450-2781, E-mail : gikim@mokpo.ac.kr

조 2항 규정에 의하여 대기환경규제지역내(석유화학 정제업, 자동차 제조업, 주유소, 자동차 정비업소, 세탁시설, 기타제조업 등)의 VOCs를 규제하고 있다 (환경부, 1999).

VOCs 배출원에서 사용하고 있는 대표적인 VOCs 제어 기술로는 촉매연소법이 있다. 촉매연소법은 부분산화물의 생성량이 작으며, 낮은 반응온도(200~400°C)에서 운전 될 수 있으므로 연간비용이 적게 든다(Cordi *et al.*, 1997; EPA report, 1995). 또한 적용 규모범위가 넓고 시스템이 콤팩트하여 설비확장이 용이하여 다른 공정과 결합하여 효과적으로 VOCs를 제거할 수 있고(Kim *et al.*, in press) 폐열의 활용이 가능한 장점이 있다. 촉매 연소법에 사용되는 촉매는 보통 귀금속담지촉매(Pt, Pd)계(Tsou *et al.*, 2003; Wu and Chang, 1998; Zhang *et al.*, 1997), 귀금속과 금속산화물 혼합 촉매계(Manon *et al.*, 1999; Gangwal *et al.*, 1988), 그리고 금속산화물 촉매계(Parida and Samal, 1999; Cordi *et al.*, 1997; Papaefthimiou *et al.*, 1997) 및 복합 금속산화물 촉매계(Blasin-Aubé *et al.*, 2003; Sinquin *et al.*, 2000; Kundakovic and Stephanopoulos 1998)로 대별할 수 있으나 주로 귀금속을 포함한 촉매계가 사용되고 있다

많은 화학공장에서 각 공정중 다양한 종류의 촉매를 사용하고 있으며 활성이 감소하면 폐촉매로서 폐기하고 있다. 폐촉매는 귀금속계와 금속산화물계가 주류를 이루고 있으며 이들 촉매는 VOCs 제거에 효과적인 것으로 알려져 있다. 폐촉매는 원래의 활성이 완전하게 손실된 것은 아니고 공정의 목적 수율에 도달하지 못하면 폐기되기 때문에 촉매의 활성을 저하 시키는 요인을 조사하여 적절한 처리를 하면 VOCs 제거를 위한 촉매연소공정에 적용할 수 있을 것으로 생각된다. 특히, 화학 공정 중에서 발생한 폐촉매는 온화한 조건에서 운전되었기 때문에 쉽게 재생하여 VOCs 제거공정에 활용할 수 있을 것이다. 또한, 폐기물을 재활용한다는 관점에서 환경친화적이며 또한 경제적인 측면에서도 바람직 할 것으로 예상된다. 폐산업용 촉매를 재생하여 VOCs 제거공정의 촉매로 적용하고자 하는 연구에 대한 보고는 많지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 석유화학공업에서 발생된 Pd계 폐촉매를 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌 제거를 위한 촉매연소공정에 사용하기 위하여 폐촉매의 재생방법에 따른 촉매의 VOCs 제거 효과와 BTX의 반응특성을 검토하였으며 이에 따른 촉매의 특성을 XRD (X-ray diffractometer, Rigaku, DMAX/1200, Japan)와 BET(Brunauer-Emmett-Teller, ASAP2000, Micromeritics, U.S.A) 그리고 ICP (Inductively coupled plasma, Spectroflame EOP, Spectro Analytical Instruments, U.S.A)로 조사하였다.

Table 1. The basic properties of the waste Pd-based catalyst.

Catalyst	Shape	Size (mm)	Bulk density (kg/m^3)	Pd content (wt %)
PGC-3 (Pd/Al_2O_3)	pellet	3×3	960	0.27~0.32

2. 실 험

2.1 촉매

촉매는 폐기된 상업용 Pd계 촉매로서 표 1에 사용전 촉매의 특성을 나타내었다. 촉매의 활성감소는 피독, 소결, 활성물질의 소실 그리고 탄소 침적 등에 의하여 발생한다(Angelidis *et al.*, 1998; Burch *et al.*, 1995). 촉매에 침적된 탄소성분은 일반적으로 고온에서 수소 수증기 산소 및 이산화탄소로 처리하여 CH_4, CO_2 그리고 CO 등으로 가스화 시켜 제거한다(Carrazza *et al.*, 1988; Ellingham and Garrett, 1984). 본 실험에서는 폐촉매에 침적된 탄소를 제거하기 위하여 일차적으로 공기를 사용하여 200~400°C의 온도범위에서 전처리를 실시하였다. 또한 공기로 전처리한 폐촉매를 수소를 사용하여 이차적으로 200~400°C의 온도범위에서 처리하였다. 산처리한 촉매를 제조하기 위하여 0.1~0.4 N 농도의 질산 수용액을 제조하여 질산 수용액 30 ml에 폐촉매와 함께 마개가 달린 50 ml 시험관에 넣고 shaker(KMC-8480SF, Vision Scientific Co., Korea)의 속도를 10으로 하여 12시간 동안 처리하였다. 산 처리된 폐촉매는 탈 이온수로 pH 7이 될 때까지 세척하고 120°C의 건조기(MOV-212, SANYO Electric Co., Japan)에서 하루 동안 건조하여 사용하였다.

2.2 실험장치 및 방법

반응실험은 그림 1과 같은 통상의 고정층 상압유

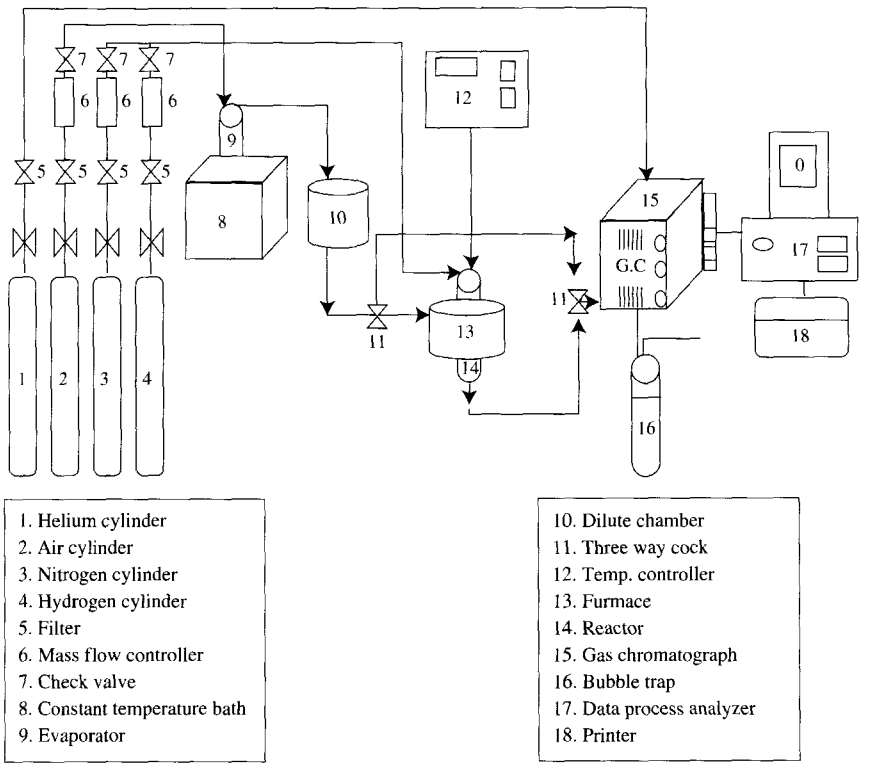

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

통식 반응장치를 사용하였다. 실험에서 산화제로 사용한 공기, purge 가스로 사용한 질소는 고순도가스를 사용하였고 유량조절기(UNIT CO. LTD)로 유량을 조절하였으며 유량조절기 전후에 filter와 check valve를 설치하였다. 벤젠(Fisher chemical, CAS108-88-3, 99.9%), 톨루엔(Fisher chemical, CAS71-43-2, 99.8%) 그리고 자일렌(Fisher chemical, CAS95-47-6, 99.8%)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 공기 희석관을 설치하여 조절되었으며 VOCs의 흡착을 방지하기 위하여 희석관을 80~90°C로 가열하였다. 반응기는 고정층 반응기로서 내경이 1.2 cm, 길이가 35 cm인 Y자형의 석영관을 이용하였으며 Raschig ring 상의 석영솜상에 1 g의 촉매를 충진하였다. 반응온도는 촉매층의 중심부에 설치된 열전대(chromel-alumel)와 PID 온도조절기를 이용하여 120~300°C 범위에서 조절되었다. 폐촉매는 60 ml/min의 공기로 1시간 동안 200~400°C 범위에서 전처리하여 사용하였다. 또한 60 ml/min의 수소로 1시간 동안 200~400°C 범위에서 처리하였고, 처리후에 질소를 통과 시키면서 반응온도까지 냉각시켰다. 증발관에서 GC(Gas chromatograph)에 이르는 각 연결관은 반응물과 생성물의 응축을 방지하기 위하여 열선으로 감아 120°C를 유지하였다. 반응물과 생성물의 분석은 GC(GC-14A, Shimadzu, Japan)와 data 분석시스템을 이용하였다. 분석 컬럼은 5% bentone-34, 5% DNP/simalite (60~80 mesh, 3 mm Φ×3 m)와 Porapak Q (50~80 mesh, 3 mm Φ×3 m) 및 Molecular sieve 5A (60~80 mesh, 3 mm Φ×3 m)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Pd 계 폐촉매에 의한 휘발성유기화합물인 벤젠, 톨

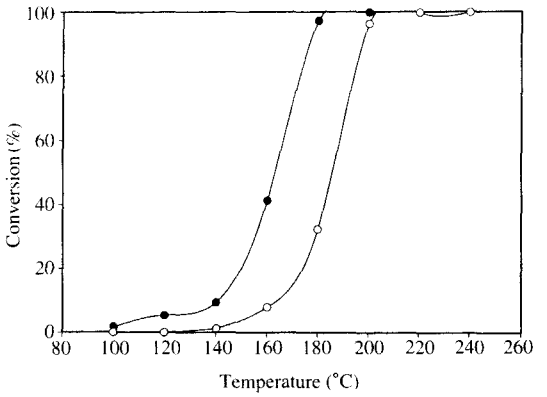

Fig. 2. Toluene conversion over fresh catalyst and waste catalyst according to reaction temperature. Reaction condition : catalyst weight = 1.0 g, toluene concentration = 600 ppm, total flow rate = 60 ml/ min. - ● - fresh catalyst; - ○ - spent catalyst.

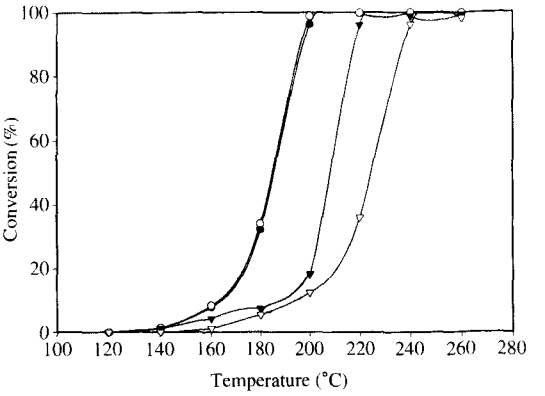

Fig. 3. Effect of air priming on toluene conversion over Pd-based catalyst. Reaction condition : priming time = 1 hr, catalyst weight = 1.0 g, toluene concentration = 600 ppm, total flow rate = 60 ml/ min. - ● - priming without air; - ○ - priming with air at 200°C; - ▼ - priming with air at 300°C; - ▽ - priming with air at 400°C.

루엔 그리고 자일렌의 완전산화반응에 대한 촉매의 활성을 비교하기 위하여 상압유통식 반응장치를 이용하여 반응온도; 120~260°C, 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌 농도; 600 ppm, 공간속도(space velocity); 5,000 hr^{-1}의 조건에서 실험을 진행하였으며 VOCs의 제거효율(X)은 다음과 같이 정의하여 정리하였다.

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

3. 1 Pd계 촉매와 Pd계 폐촉매의 활성비교

그림 2에 화학공정에 사용하기 전 Pd계 촉매와 사용 후 폐기된 Pd계 촉매상에서 톨루엔의 전화율을 반응온도 100~240°C 범위에서 나타내었다. 사용 전 Pd계 촉매상에서는 120°C에서 light-off 곡선이 시작하였으며 200°C에서 거의 100%의 전화율을 보여주었다. Pd계 폐촉매상에서는 140°C에서 light-off 곡선이 시작하였으며 220°C에서 거의 100%의 전화율을 보여주었다. 따라서 동일한 전화율을 얻기 위한 Pd계 폐촉매의 반응온도가 사용전 Pd계 촉매의 반응온도보다 20~30°C 높은 것으로 나타나 Pd계 폐촉매의 활성이 상대적으로 낮음을 알 수 있었다.

3. 2 공기 전처리의 영향

그림 3에 전처리 하지 않은 Pd계 폐촉매상에서와 200~400°C의 온도범위에서 공기로 전처리 한 Pd계 폐촉매상에서의 전처리온도에 따른 톨루엔의 전화율을 반응온도 120~260°C 범위에서 나타내었다. 공기로 전처리하지 않은 Pd계 폐촉매는 반응온도 180°C에서 32.2%의 전화율을 나타내었고 200°C, 300°C 그리고 400°C의 온도에서 전처리한 Pd계 폐촉매의 전화율은 각각 34.0%, 7.3% 그리고 5.4%를 나타내었다. 반응온도 200°C에서는 공기로 전처리하지 않은 Pd계 폐촉매는 99.8%의 전화율을 나타내었으며, 200°C, 300°C 그리고 400°C의 온도에서 전처리한 Pd계 폐촉매의 전화율은 각각 99.9%, 18.8% 그리고 15.9%의 전화율을 나타내었다. 따라서 전처리 온도가 증가함에 따라 전화율은 오히려 감소하였으며 200°C가 최적의 전처리 온도임을 알 수 있었다. 표 2와 그림 4에 이들 촉매의 BET 표면적 측정결과와 XRD 분석결과를 나타내었다. 전처리 하지 않은

Table 2. BET surface area of Pd-based catalyst.

Catalyst	Priming temperature with air for 1 hr (°C)	BET surface area (m^2/g)
Pd-based catalyst	without pretreatment	105.9
	200	110.3
	300	109.6
	400	107.2

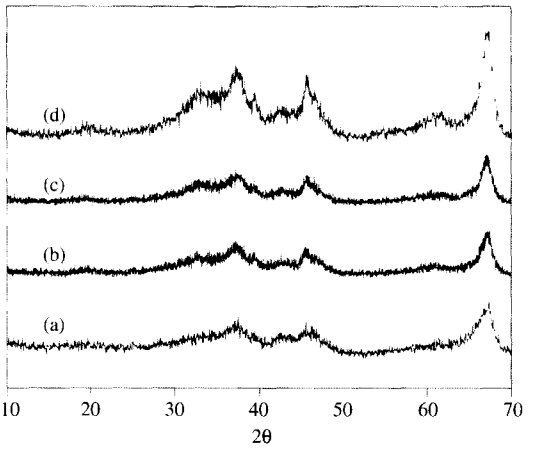

Fig. 4. XRD patterns measured for Pd-based catalyst according to air priming temperature. (a) without air priming; (b) 200°C; (c) 300°C; (d) 400°C.

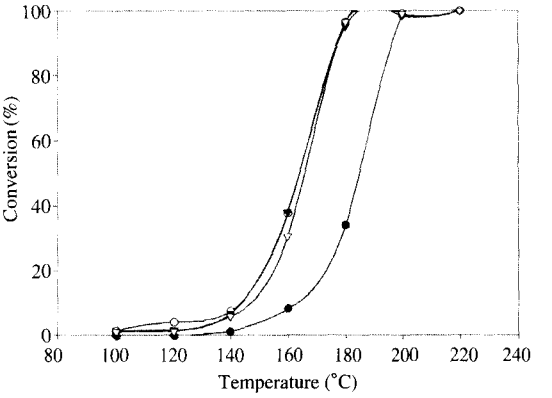

Fig. 5. Effect of H_2 priming on toluene conversion over Pd-based catalyst. Reaction condition : priming time = 1 hr, catalyst weight = 1.0 g, toluene concentration = 600 ppm, total flow rate = 60 ml/min, -●- priming with air at 200°C; -○- priming with H_2 at 200°C for 1 hr; -▼- priming with H_2 at 300°C for 1 hr; -▽- priming with H_2 at 400°C for 1hr.

Pd계 폐촉매 보다 200~400°C에서 전처리한 Pd계 폐촉매의 BET 표면적은 증가하였으나 전처리 온도가 증가함에 따라 BET 표면적은 작은 크기로 감소하였다. 따라서 200~400°C에서 공기로 Pd계 폐촉매를 전처리하면 촉매 표면적을 감소시키는 피독물질을 제거시킬 수 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 비표면적이 증가함에 따라 전화율이 증가하나 전화율과 BET 표면적은 상관관계를 보이지 않아 BET 표면적이 전화율에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 또한 그림 4의 XRD 분석결과에서 전처리 온도가 200~300°C일 때는 γ-Al_2O_3 결정상의 크기는 거의 비슷하였으나, 전처리 온도가 400°C일 때는 γ-Al_2O_3 결정상의 크기가 증가하였고, γ-Al_2O_3 결정상의 성장에 기인하여 BET 표면적이 감소함을 알 수 있었다. 이들 촉매의 Pd성분 함량의 변화를 확인하기 위하여 ICP로 분석하였으나 원 촉매의 Pd 함량인 0.27~0.32 wt% 범위에 있었다. 따라서 이러한 전처리 온도에 따른 촉매의 활성감소는 Pd의 손실에 의한 것이 아니라, Pd의 분산도 감소에 기인한 활성점의 손실에 기인한 것으로 생각할 수 있었다.

3. 3 수소 전처리의 영향

그림 5에 Pd계 폐촉매를 200°C에서 공기로 전처리한 촉매와 200°C에서 공기로 전처리한 촉매를 200~400°C의 온도범위에서 수소로 처리 할때의 처리온도에 따른 톨루엔의 전화율을 반응온도 100~220°C 범위에서 나타내었다. 수소로 전처리하지 않은 Pd계 폐촉매는 반응온도 160°C에서 8.3%의 전화율을 나타내었다. 200°C, 300°C 그리고 400°C의 온도에서 전처리한 Pd계 폐촉매의 전화율은 각각 37.6%, 38.1% 그리고 37.8%의 전화율을 나타내었다. 반응온도 180°C에서는 수소로 전처리하지 않은 Pd계 폐촉매는 34.3%의 전화율을 나타내었으며, 200°C, 300°C 그리고 400°C의 온도에서 전처리한 Pd계 폐촉매의 전화율은 각각 96.6%, 95.3% 그리고 96.6%의 전화율을 나타내었다. 따라서 수소 전처리온도가 증가함에 따라 전화율은 거의 같았으며, 전처리 온도가 전화율에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 또한 Pd계 폐촉매를 수소로 전처리하면 light-off 곡선이 120°C에서 시작하였고 반응온도 200°C에서 거의 100%의 전화율을 보여주어 그림 2에서 나타낸 바와 같이 사용전 Pd계 촉매와 같은 활성을 회복하였다. 표

Table 3. BET surface area of Pd-based catalyst.

Catalyst	Priming temperature with air for 1 hr (°C)	BET surface area (m^2/g)
Pd-based catalyst	without pretreatment	105.9
	200	109.8
	300	110.9
	400	109.1

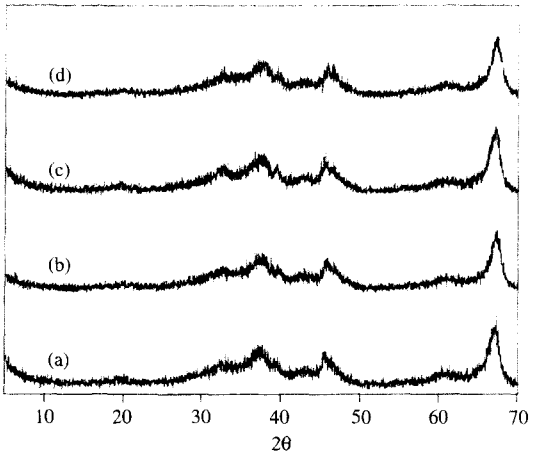

Fig. 6. XRD patterns measured for Pd-based catalyst according to H_2 priming temperature. (a) without H_2 priming; (b) 200°C; (c) 300°C; (d) 400°C.

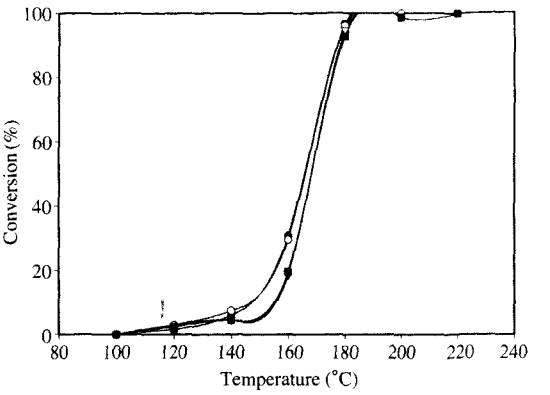

Fig. 7. Effect of HNO_3 aqueous solution priming on toluene conversion over Pd-based catalyst. Reaction condition : catalyst weight = 1.0 g, toluene concentration = 600 ppm, total flow rate = 60 ml/min. -●- priming with air; -○- priming with 0.1 N HNO_3; -▼- priming with 0.2 N HNO_3; -▽- priming with 0.3 N HNO_3; -■- priming with 0.4 N HNO_3.

3과 그림 6에 이들 촉매의 BET 표면적 측정결과와 XRD 분석결과를 나타내었다. 공기로 전처리한 촉매와 200~400°C의 온도범위에서 수소로 처리 할때의 BET 표면적은 전처리 온도가 증가하여도 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 그림 6의 XRD 분석결과에서 수소 전처리 온도가 증가함에 따라 γ-Al_2O_3 결정상의 크기에 큰 변화가 없었으므로 Pd의 결정상의 크기 변화도 없을 것으로 판단된다. 따라서 수소로 전처리 시는 환원분위기에 기인한 유효 활성점의 증가에 의하여 반응활성이 증가하는 것으로 생각 할 수 있었다.

3. 4 질산수용액처리의 영향

서 등(2000)은 자동차 폐촉매의 산처리에 따른 활성변화를 고찰하여 산처리가 폐촉매에 부착되어 있는 탄소뿐만 아니라 표면의 불순물을 제거함으로써 비표면적이 상대적으로 증가하여 반응활성이 증가하고 최적의 산은 질산임을 보고하였다. 따라서 질산의 농도를 0.1~0.4 N로 변화시키면서 질산수용액에 의한 Pd계 폐촉매의 전처리 효과를 조사하였다. 그림 7에 농도별 질산수용액으로 처리한 후 200°C에서 공기로 전처리하고 400°C에서 수소로 처리 한 촉매의 전화율을 나타내었다. 질산으로 전처리하지 않은 Pd계 폐촉매는 반응온도 160°C에서 30.6%의 전화율을 나타내었다. 0.1 N, 0.2 N, 0.3 N 그리고 0.4 N 질산 수용액으로 전처리한 Pd계 폐촉매의 전화율은 각각 30.1%, 26.9%, 27.1% 그리고 27.3%의 전화율을 나타내었다. 반응온도 180°C에서는 전처리하지 않은 Pd계 폐촉매는 96.6%의 전화율을 나타내었으며, 0.1 N, 0.2 N, 0.3 N 그리고 0.4 N 질산 수용액으로 전처리한 Pd계 폐촉매의 전화율은 각각 93.2%, 93.6%, 93.8% 그리고 93.1%의 전화율을 나타내었다. 따라서 질산수용액으로 Pd계 폐촉매를 전처리할 때 서 등(2000)의 결과와 달리 활성은 증가하지 않았고 오히려 약간의 활성감소가 관찰되었으며, 질산수용액의 농도가 증가하여도 촉매의 전화율은 감소하지 않고 일정하였다. 이러한 결과로부터 Pd계 폐촉매는 자동차 폐촉매와 달리 폐촉매에 부착되어 있는 탄소와 표면 불순물이 심각하지 않음을 알 수 있었고, 오히려 강산에 의한 약간의 촉매 활성점의 손실이 발생한 것으로 판단되어 산에 의한 전처리 효과는 나타나지 않았다.

3. 5 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌의 반응성

그림 8에 200°C에서 공기로 전처리한 후 400°C의 온도에서 수소로 처리 한 Pd계 폐촉매의 반응온도에 따른 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌의 전화율을 나타내었다. Barrisi와 Baldi(1994) 그리고 Wu 등(2000)은 Pt계 촉매상에서 메틸기가 있는 방향족 화합물이 벤젠 보다 산화되기 어렵다고 보고하였으나, Beker와

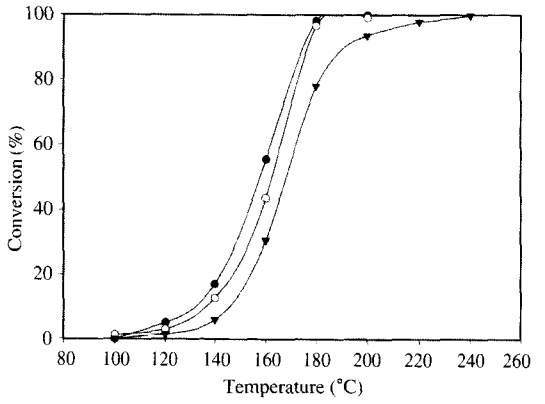

Fig. 8. BTX conversion with reaction temperature over Pd-based catalyst. Reaction condition : catalyst weight = 1.0 g, toluene concentration = 600 ppm, total flow rate = 60 ml/min. - ● - Xylene; - ○ - Toluene; - ▼ - Benzene.

Forster (1998)는 벤젠 (9.24 eV, bond strength : 110.2 kcal/mol)에 비하여 톨루엔 (8.82 eV, bond strength : 87.9 kcal/mol)과 자일렌 (8.56 eV, bond strength : 85.3 kcal/mol)은 메틸기에 기인한 더 낮은 이온화 포텐셜 에너지 때문에 산화되기 쉽다고 보고하였다. Blasin-Aubé 등(2003)은 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+x}$ 촉매상에서 반응물들의 C-H 결합에너지가 반응물의 산화에 영향을 미치지 않음을 보고하였다. Kim (2002)은 5 wt% Cu/Al_2O_3 촉매상에서 반응물에 따른 활성순서는 톨루엔 > 자일렌 > 벤젠으로 촉매의 특성과 반응물의 물리화학적 특성이 결합하여 반응에 영향을 미친다고 제시하였다. 본 연구결과에서는 반응온도 160°C에서 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌의 전화율은 각각 30.6%, 43.6% 그리고 55.5%이었고 180°C에서는 각각 78.0%, 96.6% 그리고 98.1%이었으며 활성순서는 Beker와 Forster (1998)의 결과와 같이 자일렌 > 톨루엔 > 벤젠으로, 이온화 포텐셜 에너지가 낮은 메틸기가 있는 방향족 화합물이 산화되기 쉬운 것을 알 수 있었다. 아울러 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌은 모두 240°C 이하의 저온에서 거의 100%의 전화율을 나타내었다.

4. 결 론

Pd계 폐촉매를 이용하여 대표적인 VOCs중 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌을 제거하기 위한 촉매산화공정에 적용하고자 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 공기로 전처리 시 최적 전처리 온도는 200°C이었으며 전처리 온도가 증가함에 따라 Pd계 폐촉매의 활성은 감소하였다.
2. 200°C에서 공기로 전처리한 Pd계 폐촉매를 수소로 처리 시는 원래의 Pd계 촉매의 활성을 회복하였고 처리 온도는 큰 영향을 미치지 않았다.
3. 질산 수용액으로 전처리시는 오히려 활성이 감소되었고, 질산 수용액 농도(0.1~0.4N)가 증가하여도 활성은 크게 변화하지 않아서 산에 의한 전처리 효과는 관찰되지 않았다.
4. 반응물에 따른 활성순서는 자일렌 > 톨루엔 > 벤젠 이었고 이온화 포텐셜 에너지가 낮은 메틸기가 있는 방향족 화합물이 쉽게 산화 되었다.
5. Pd계 폐촉매를 수소로 처리하면 240°C 이하의 저온에서 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌을 거의 100% 제거 할 수 있었고 따라서 VOCs 제거 촉매산화공정에 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구는 2002년도 전남지역환경기술개발센터 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

서성규, 문정선, 박남국, 김상채, 정채훈(2000) VOCs 연소를 위한 자동차 폐촉매의 전처리효과, 한국대기환경학회지, 16(2), 191-197.

환경부(1997) 대기환경보전법.

환경부(1999) 고시 제1999-45호.

EPA-456/R-95-003, USA, 1995.

Angelidis, T.N., M.M. Koutlemani, S.A. Sklavunos, Ch.B. Lioutas, A. Voulgaropoulos, V.G. Papadakis, and H. Emons (1998) Causes of deactivation and an effort to regenerate a commercial spent three-way catalyst, Studies in Surface Science and Catalysis, 116, 155-164.

Barresi, A.A. and G. Baldi (1994) Deep catalytic oxidation of aromatic hydrocarbon mixtures : reciprocal inhibi-

tion effects and kinetics, Ind. Eng. Chem. Res., 33, 2964-2974.

Blasin-Aubé, V., J. Belkouch, and L. Moneceaux (2003) General study of catalytic oxidation of various VOCs over $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+x}$ perovskite catalyst-influence of mixture, Appl. Catal. B: Environmental 43, 175-186.

Becker, L. and H. Forster (1998) Oxidative decomposition of benzene and its methyl derivatives catalyzed by copper and palladium ion-exchanged Y-type zeolites, Appl.Catal. B: Environmental 17, 43-49.

Burch, R.F., F.J. Urbano, and P.K. Loader (1995) Methane combustion over palladium catalysts-the effect of carbon dioxide and water on activity, Applied Catal. A: General, 1(1), 173-184.

Carrazza, J., J.J. Chludzinski, H. Heinemann, G.A. Somorjai, and T.K. Baker (1988) Controlled atmosphere electron microscopy study of the gasification of graphite by water, hydrogen and oxygen catalyzed by a nickel/potassium mixture, J. Catal., 110, 74-81.

Cordi, E.M., P.J. O'Neill, and J.L. Falconer (1997) Transient oxidation of volatile organic compounds on a CuO/Al_2O_3 catalyst, Appl. Catal. B: Environmental, 14, 23-36.

Ellingham, R.E. and J. Garrett (1984) Applied Industrial Catalysis, Edited by G.E. Leach, Academic Press, New York, 25.

Gangwal, S.K., M.E. Mullins, J.J. Spivey, P.R. Caffrey, and B.A. Tichenor (1988) Kinetics and selectivity of deep catalytic oxidation of n-hexane and benzene, Appl. Catal., 36, 231-247.

Kim, J., B. Han, Y. Kim, J.H. Lee, C.R. Park, J.C. Kim, and K.J. Kim (in press) Removal of VOCs by hybrid electron beam reactor with catalyst bed, Radiation Phy. and Chem.

Kim, S.C. (2002) The catalytic oxidation of volatile organic compounds over supported metal oxide, J. of Hazardous Materials, B91, 285-299.

Kundakovic, L. and M.F. Stephanopoulos (1998) Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems, Appl. Catal. A: General, 171, 13-29.

Manon, M.R., F.J., J.J. Jorna, B.E. Nieuwenhuys, G. Sinquin, C. Petit, and J.P. Hindermann (1999) Mechanism of catalytic destruction of 1, 2-dichloroethane and trichloroethylene over γ-Al_2O_3 supported chromium and palladium catalysts, Catal. Today, 54, 65-79.

Papaefthimiou, P., T. Ioannides, and X.E. Verykios (1997) Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over VIII metal catalysts, Appl. Catal. B: Environmental, 13, 175-184.

Parida, K.M. and A. Samal (1999), Catalytic combustion of volatile organic compounds on indian ocean manganese nodules, Appl. Catal. A: General, 182, 249-256.

Sinquin, G., C. Petit, S. Libs, J.P. Hindermann, and A. Kiennemann (2000) Catalytic destruction of chlorinated C1 volatile organic compounds (CVOCs) reactivity, oxidation and hydrolysis mechanisms, Appl. Catal. B: Environmental, 27, 105-115.

Tsou, J., L. Pinard, P. Magnoux, J.L. Figueiredo, and M. Guisnet (2003) Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) oxidation of o-xylene over Pt/HBEA catalysts, Appl. Catal. B: Environmental, 46, 371-379.

Zhang, M., B. Zhou, and K.T. Chuang (1997) Catalytic deep oxidation of volatile organic compounds over fluorinated carbon supported platinum catalysts at low temperatures, Appl. Catal. B: Environmental, 13, 123-130.

Veser, G., M. Ziauddin, and L.D. Schmidt (1999) Ignition in alkane oxidation on noble-metal catalysts, Catal. Today, 47, 219-228.

Wu, J.C.S. and T.Y. Chang (1998) VOC deep oxidation over Pt catalysts using hydrophobic supports, Catal. Today, 44, 111-118.

Wu, J.C.S, Z.A. Lin, F.M. Tsai, and J.W. Pan (2000) Low temperature complete of BTX on Pt/activated carbon catalysts, Catal. Today, 63, 419-426.