

활성알루미나에 담지한 팔라듐 촉매상에서 톨루엔의 저온 연소반응

이주열[†] · 송형진 · 이상봉 · 김미형 · 조영민

[†](주)에니텍 기술연구소

(2012년 6월 10일 접수 ; 2012년 6월 21일 수정 ; 2012년 6월 25일 채택)

Catalytic Oxidation of Toluene over Pd-Activated Alumina Catalysts at Low Temperature

Ju-Yeol Lee[†] · Hyung-Jin Song · Sang-Bong Lee
Mi-Hyung Kim · Young-Min Jo

[†]Technology Institute, Anytech Co., Ltd, Sin-Dong, Yeongtong-Gu,
Suwon, 443-734, Korea

(Received June 10, 2012 ; Revised June 21, 2012 ; Accepted June 25, 2012)

요약 : 본 연구는 VOC 배출원 중 도장, 인쇄 공정에서 주요 발생물질인 톨루엔을 저온 분해할 수 있는 귀금속 팔라듐촉매 개발에 목적을 두고 있다. 팔라듐은 톨루엔 제거에서 활성이 우수하지만 비용이 높다. 따라서 실용성의 방안으로 Pd 담지량의 최소화 비율(0.1~1.0wt%)로 제조한 촉매의 활성을 측정하였다. 그 결과 1.0wt% Pd(R) 촉매가 모든 조건에서 가장 높은 활성을 나타내었다. 이는 SEM 촬영과 XRD 분석을 통해 촉매 제조과정에서 Pd의 담지량 및 소성 분위기에 따른 분산 형태와 연관이 있는 것으로 사료된다.

주제어 : 촉매, 팔라듐, 휘발성 유기화합물, 톨루엔, 페인트공정.

Abstract : This study focuses on developing catalysts for the removal of toluene produced from paint booth. Toluene is one of the major VOC in painting, coating process. Pd catalysts have been used in hydrogenation oxidation and low temperature combustion reaction for toluene removal. Pd catalysts, even though it is very precious and expensive. Therefore, the prepared catalysts from minimizing the amount of Pd ratio (0.1~1.0wt%) were measured. As a result, 1.0wt% Pd(R) catalyst under all conditions showed the highest activity. These results may suggest that the catalytic activity is related to Pd dispersion according sintering atmosphere and Pd ratio in the manufacturing process through the analysis of SEM, XRD.

Keywords : Catalyst, Palladium, Volatile Organic Compound, Toluene, Paint booth.

[†]교신저자 (E-mail : hjsong0322@paran.com)

1. 서론

최근 건강과 환경에 대한 관심이 높아져가는 사회적 분위기에 따라 인간에게 직면되는 실내 공기질 및 악취에 대한 문제가 사회적으로 중대한 이슈가 되고 있다. 산업시설내의 공기오염물질은 근로자들의 생산력 저하 및 발암 가능성을 유발하고 환경적으로 악취문제와 대기오염문제를 불러일으키고 있다. 산업시설내의 공기오염물질은 입자상과 기체상으로 존재하고 있다. 입자상의 오염물질은 제거기술의 발달로 매년 줄어드는 추세에 있지만 가스 성분상의 오염물질은 증가하는 추세에 있다. 이러한 공기오염물질 중에서 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compound: VOC)은 발암 가능성, 대류권 오존형성, 광화학 스모그 형성, 그리고 폭발성 등을 가지고 있어서 여러 측면에서 인체와 우리의 환경에 위해성을 지닌 화합물질이다 [1]. 환경부 자료에 의하면 우리나라의 인위적인 VOC 발생의 약 43%는 도장산업과 관련이 있고 약 13%정도는 인쇄와 관련이 있다. 도장산업과 관련된 VOC 발생 중 건축용이나 자동차용 및 전자제품의 도장 공정에서 발생하는 VOC는 전체 인위적 VOC 배출의 약 20% 및 10%나 될 정도로 아주 많은 양이 배출되고 있다. 그럼에도 불구하고 이러한 도장 산업에서 발생하는 VOC는 Fugitive Emission(불특정 배출물) 형태로 발생되기 때문에 적절한 방지대책을 세우기가 용이하지 않다. 이러한 도장이나 인쇄시설 및 관련제품들을 생산하는 업종에 종사하는 작업자와 대기환경에서의 악영향에 최

소화를 위해서 적절한 제거기술을 개발해야 한다[2]. Table 1은 산업에서 발생원에 따른 VOC의 종류를 나타내었다.

페인트 및 도장 공정에서 발생하는 주요 VOC 물질 중 약 70%는 Toluene으로 조사되고 있다[3]. VOC를 경제적이고 효율적으로 제어하기 위해서는 각각의 조건 및 처리목적에 따라 처리방식과 적절한 방지기술의 선정이 선행되어야 한다. VOC 방지기술은 파괴 및 회수 기술로 크게 분류된다. VOC 파괴에는 산화 또는 소각인 연소기술이 이용되는데 복열 재생열 회수장치를 포함한 직접연소법과 촉매산화법이 이 기술에 해당한다. VOC를 최종 처리하기 전에 포집하기 위한 회수기술에는 흡착 흡수응축 등이 포함되며 이외에도 생물학적 처리법이나 각종 신기술을 이용한 방지기술이 개발되어 활용되고 있다. 직접연소법은 1950년대 후반에 확립된 기술로 VOC를 가장 간단히 처리할 수 있으며, 연료의 연소열에 의해 VOC를 소각처리하기 때문에 다양한 VOC를 고효율로 처리할 수 있다[4]. 하지만 고온에서의 연소로 인한 Thermal NOx가 발생하는 것과 중, 저 농도의 VOC를 연소 시 연료비가 많이 소요되는 경제적인 면에서의 단점이 있다[5]. 촉매산화법은 설계 및 운영상 직접연소법과 유사하나 처리대상 기체를 저온에서 산화시키기 위해 촉매를 사용하므로 연소 온도가 열 연소온도인 1000°C 이상에 비해 140°C~350°C로 낮아 더욱 경제적이다[6]. 연소 온도가 낮아 압력손실이 낮기 때문에 적은 동력이 요구되며 따라서 열 산화법과 유사한 효율을 유지하면서 운영비를 상당히

Table 1. Typical VOC Emissions from Industrial Source

공장 종류	발생원	VOC 물질의 종류
도장 및 잉크제조공장	자동차·전자제품 도장, 금속·유리·오프셋인쇄·에나멜·니스 건조	벤젠, 톨루엔, 크실렌, 나프타, 알코올, 에스테르, 유기용매
용매, 접착제 및 합성수지 제조공장	플라스틱, 합판 제조공정	스티렌, 알데히드, 에스테르
화학공장	석유화학, 유기합성 공정	벤젠, 톨루엔, 크실렌, 알데히드, 알코올, 유기산
악취물질 취급공장	비료, 사료, 소화기 제조과정	아민 및 황화합물
기타	담배건조기, 향료제조과정	알코올, 에스테르

절감할 수 있다. 또한 저온에서 촉매와 접촉 산화하므로 질소산화물 등의 2차 오염물질 생성이 적다. 이 기술은 에너지 절약 관점에서 매우 유리하기 때문에 기술개발 및 사용에 있어 증가 추세에 있다.

촉매로 사용되는 물질은 다양하다. 코발트, 니켈, 구리산화물 같은 저렴한 전이금속산화물 등[7,8]이 있으나 대부분의 경우 로듐, 백금, 팔라듐과 같은 귀금속이 많이 사용되고 있다[9,10]. 특히 VOC 처리를 위해 사용되는 귀금속촉매 중 백금과 팔라듐이 금속산화물에 비해 탄화수소의 산화반응에서 높은 활성을 갖고, 낮은 온도에서 활성이 쉽게 저하되지 않으며, 500°C 이하의 온도에서 황화수소의 피독현상이 적다.

본 연구에서는 VOC 물질 중 페인트 및 도장 공정에서 주로 발생하는 Toluene 분해제거를 위해 전자제품 도장 및 코팅공정 산업현장을 방문하여 발생하는 Toluene의 평균 농도 및 유량을 측정하고 도장부스 내부에 적용이 가능한 촉매 반응기를 제작하여 실험을 수행함에 의미를 두고 있다. 저온에서 Toluene에 활성도가 뛰어난 팔라듐을 선정하여 기계적강도가 우수한 활성알루미나에 담지한 촉매를 사용하였으며, 도장부스 내부의 농도 및 유량에 따른 적합한 팔라듐 담지량을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 팔라듐 촉매 제조 및 시약

실험에 사용된 모든 촉매는 일반적인 초기습식제조법(Incipient Wetness Impregnation Method)로 귀금속물질 중 팔라듐을 직경 2mm로 ball-type 형태의 지지체인 Activated Alumina에 담지 시켜 제조하였다. 촉매제조시 사용된 시약은 Palladium(II) Chloride(99.0%, Wako, Japan), Hydrochloric Acid(37%, Aldrich, USA)를 사용하였다. Activated Alumina를 촉매의 지지체로 선택한 이유는 BET 측정 시 243m²/g로 비표면적이 우수하고 물리적 강도뿐만 아니라 고온에서 내구성이 강하기 때문이다. 제조방법을 Fig. 1에 나타내었다.

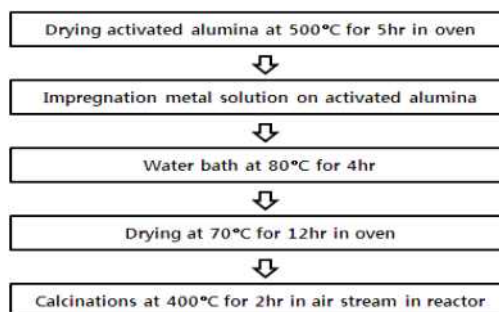


Fig. 1. Preparation of supported Pd/Al₂O₃ catalyst.

Furnace(Model DMF-3T, LAB HOUSE, Korea)에 지지체인 Activated Alumina를 500°C, 5시간동안 소성시킨 후 지지체에 따른 중량비율로 0.1wt%, 0.5wt%, 1.0wt%의 Palladium(II) Chloride가 첨가된 증류수에 용매로 Hydrochloric Acid를 소량 넣은 후 약 80°C의 온도에서 약 4시간 동안 Water Bath를 가한다. Water Bath가 끝나면 약 12시간 동안 오븐에서 70°C로 건조시킨 후 Air Gas를 촉매 반응기에 공간속도(S.V) 10,000hr⁻¹로 유지하여 2시간 동안 400°C에서 산화처리 하였다. 산화 처리한 팔라듐촉매는 Pd(O)/Al₂O₃로 표기하였으며, 동일한 조건에서 N₂ 95%, H₂ 5%의 혼합가스로 환원 처리한 팔라듐촉매는 Pd(R)/Al₂O₃로 표기하였다.

귀금속촉매의 산화처리 및 환원처리는 팔라듐 등의 귀금속물질의 화학조성을 변화시키는 원리이다. 팔라듐은 금속의 특징상 산화분위기에서 가열을 할 경우 팔라듐 옥사이드 형태로 유지가 되며, 환원분위기에서 가열을 할 경우 금속상의 팔라듐 형태로 유지하는 특성이 있다. 소성분위기에 따른 촉매 활성도를 조사하기 위해 제조공정의 마지막 단계로 실행하였다. Fig. 2는 촉매제조에 사용된 시약 및 촉매 지지체를 나타내었다.

2.2. 촉매연소 실험장치

팔라듐 촉매의 활성을 평가하기 위한 실험실 규모의 Pilot scale의 실험 장치는 Fig. 4와 같이 ball-type의 촉매를 충전 할 수 있는 평형류의 반응기를 사용하였다. 촉매가 위치한 반응기의 크기는 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 직경이 5.5cm, 길이가 50cm인 스테인리스강으로 제작



Fig. 2. Catalysts used in the manufacture of reagent(A, B) and support (C).

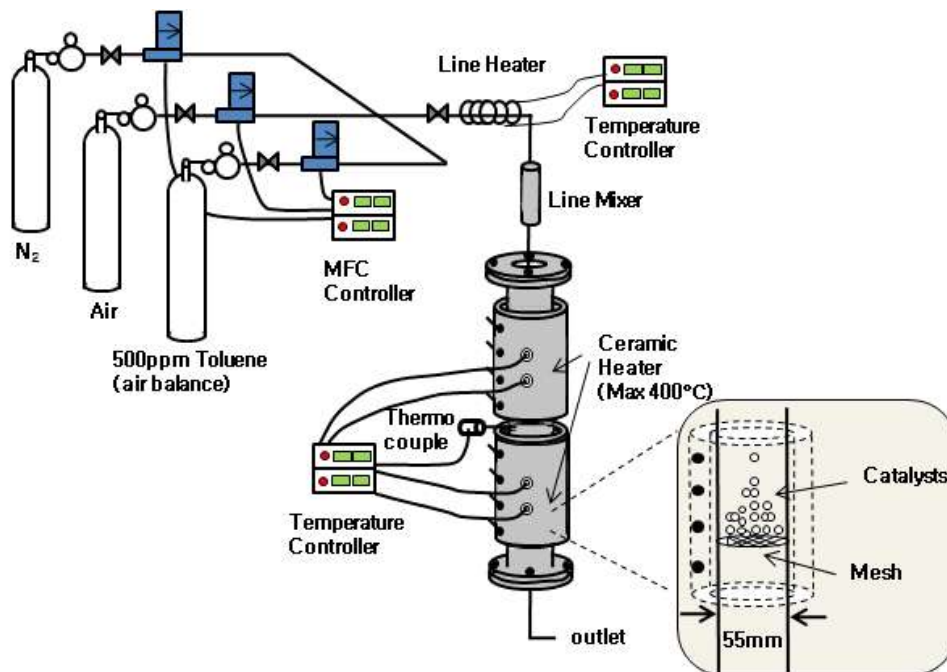


Fig. 3. An experimental process apparatus.

하였다. 재질은 철에 17%의 Cr, 12%의 Ni, 2.5%의 Mo를 첨가하여 만든 SUS 316 재질로 반응중 수분에 의한 부식을 고려하였다.

본 실험에 사용된 가스는 낮은 유량의 실험을 위해 특수 제조한 Toluene Gas(500ppm, Air Balance, (주)성강가스, Korea) 및 고순도의

N_2 , H_2 , O_2 , Air 가스를 각 실험조건에 따른 촉매연소실험 및 촉매제조에 사용하였다. 또한 높은 유량의 톨루엔 가스 발생 시 톨루엔 용액을 공기주입 및 배출의 양방향 Teflon 튜브로 연결되었는 Pyrex재질의 밀폐된 둥근 플라스크에 Chemical Feed Pump(Max 120cc/min, Model



Fig. 4. Experimental equipments : Furnace (A) ; Toluene Gas (B) ; Toluene Bubbling Process (C) ; Chemical Feed Pump (D) ; Mass Flow Controller (E) ; PID Temp Controller (F) ; MFC Controller (G), Reactor (H).

HSv 100, (주)Han-Seung, Korea)로 주입시키고 고순도의 Air Gas를 Mass Flow Controller로 미세하게 흘려보내 주어 톨루엔 용액을 Bubbling 시켜준 후 Line Mixer(SUS-304·15A·20L, (주)삼원ENG, Korea)를 통하여 압축공기와 일정하게 혼합되어 만들어지는 최대유량 30L/min의 농도 200ppm 톨루엔 혼합가스를 사용하였다.

가스의 일정한 유량을 위해 실험에 사용되는 모든 가스는 Mass Flow Controller(Model Tylan 2900 Series, Mykrolis™, USA)와 MFC Controller(Model KRO-400IS, (주)MKP, Korea)를 통해 유량을 제어하였다. 반응기의 온도조절은 PID Temperature Controller(Model TZN-4H, (주)Autonics, Korea)에 연결한 특수 제작한 Ceramic Heater(Max Temp 450°C, (주)덕치산업, Korea)를 반응기 외벽 전체에 설치하고 열의 손실을 최소화하기 위한 보온단열 커버(Ceramic Fiber Wool)를 히터 외부에 감싸서 보온단열성을 향상 시켜 최대 450°C의 온도조절이 용이하게 하였다. Thermocouple(Model K-Type, GAUGE World, Korea)는 촉매층 정중앙 부위에 설치하였으며 Fig. 4에서와 같이

촉매층 하부에 mesh를 설치하여 촉매층을 고정시켰다. Fig. 4에 촉매연소실험에 사용된 장치를 나타내었다.

2.3. 촉매연소 실험방법

실험조건에 맞게 Mass Flow Controller로 유량이 조절되어 Line Mixer에서 혼합된 가스는 반응기를 통과하기 전 SUS Tube관을 분리시켜 유입가스를 포집한 다음 톨루엔 농도를 측정하였다. 반응물 및 반응생성물에서의 톨루엔 측정을 위해 Gas Chromatography를 사용하였다. 그 외에 VOC Photo-ionization Gas Detector(Model PGM-30 Type-X, RAE SYSTEM, USA)와 검지관(Toluene용 1~100ppm·5~690ppm Meas. Range, GASTEC, USA)을 사용하여 유입가스 및 유출가스를 측정하였다. 톨루엔 가스의 유량에 대하여 촉매 제조 시 팔라듐의 담지량, 소성분위기에 따른 촉매의 활성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다. 반응온도는 120°C~300°C에서 실험을 수행하였고, 귀금속촉매의 공간속도범위에 해당하는 20,000hr⁻¹로 유지하여 반응가스의 유량에 따른 촉매의 충전 양을 조절하였다. 촉매의 흡착성능

을 제거하기 위해 실험 전 3시간이상 고농도의 톨루엔가스를 흘려주어 안정화 시켰으며, 분석 후 톨루엔의 전환율은 다음과 같이 계산하였다.

$$Conversion = \frac{X_{in} - X_{out}}{X_{in}} \times 100(\%)$$

X_{in} = Inlet Toluene Concentration
 X_{out} = Outlet Toluene Concentration

제조한 촉매의 물성을 알아보기 위하여 주사 전자현미경 Scanning Electron Microscopy(Model JSM-6390A, JEOL)와 X-Ray Diffraction(Model D8 FOCUS, BRUKER AXS)을 사용하여 관찰하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 제조 시 소성분위기의 온도에 따른 연소반응 결과

Fig. 5에서는 실험의 단순성을 위해 0.5wt%의 담지량과 환원처리로 동일한 촉매를 각각 소성분위기 온도를 달리하여 0.5L/min의 유량에 따른 전환율을 나타내었다. 400°C와 450°C에서 Pd 촉매의 톨루엔 전환율이 대체로 비슷한 양상을 나타내지만 저온활성을 볼 때 400°C 곡선이 450°C곡선보다 좋은 활성을 지니고 있음을 확인할 수 있었다.

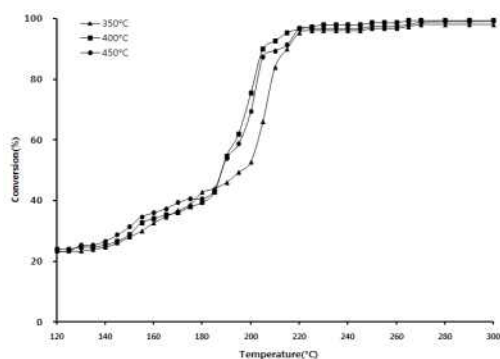


Fig. 5. Effect of pre-treated temperature on conversion of toluene combustion over 0.5wt% Pd(R)/Al₂O₃ catalyst (s.v: 20,000, toluene concentration: 200ppm).

3.2. Pd/Al₂O₃ 촉매의 연소반응 결과

Fig. 6은 400°C의 2차 소성분위기로 제조한 Pd(R)와 Pd(O) 촉매의 팔라듐 담지량 및 반응가스의 유량에 따른 전환율을 나타내었다. 실험의 단순성을 위해 S.V값을 20,000hr⁻¹로, 농도를 200ppm으로 동일하여 유량에 따른 촉매의 충전양을 조절하였다. 담지량에 따른 결과는 Pd 양이 늘어날수록 활성도가 증가함을 알 수 있었다. 반면 S.V(hr⁻¹)값이 동일하나 톨루엔 가스의 유량이 큰 값일수록 활성도는 저하되는 것으로 조사되었다. 반응기 특성상 높은 유량일수록 S.V값에 따른 촉매 충진을 수용할 수 있는 촉매층공간이 증가함에 따라 반응가스와 촉매의 접촉시간의 작아짐이 문제가 되는 것으로 사료된다.

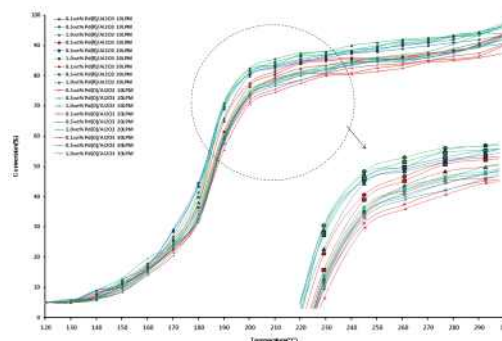


Fig. 6. Toluene conversion in the presence of Pd/Al₂O₃ catalyst (S.V: 20,000hr⁻¹, toluene concentration: 200ppm (air balance)).

금속상의 팔라듐촉매(R)는 그래프의 도형표식(○, □, △)으로 나타내었고, 팔라듐옥사이드 형태의 촉매(O)의 표식은 x, +, - 형태로 나타내었다. 저온영역에서의 전환율은 Pd(R)촉매가 특히 우수한 것으로 나타났고 모든 촉매는 Pd 담지량이 증가할수록 촉매의 활성도가 증가함을 알 수 있었다. 300°C에서 각각의 촉매는 90% 이상의 전환율을 보였으며 1.0wt% Pd(R) 촉매의 경우 10L/min에서 가장 우수한 약 98%의 전환율로 완전반응이 일어난 것이 확인되었다. 모든 촉매는 180°C~220°C 범위에서 급격하게 촉매의 활성도가 증가하는 경향을 보였다.

3.3. Pd/Al₂O₃ 촉매 XRD분석 결과

Pd촉매에 대하여 결정구조의 특성을 각각 XRD분석을 통하여 알아보았다. Fig. 7은 금속상의 팔라듐촉매에 대한 분석결과를 나타내었다. 제조한 촉매의 종류가 많은 관계상 Pd peak를 식별하기 용이하고 활성도가 우수한 1.0wt% Pd(R)촉매와 1.0wt% Pd(O) 촉매를 선정하여 Pd를 담지하지 않은 활성알루미나와 비교하였다. Fig. 7에서 △표식과 □표식은 나타낸 곳은 Palladium이 측정되는 구간으로 Pd 및 PdO의 존재를 나타내었다.

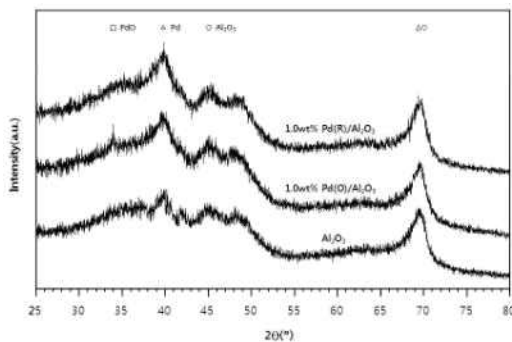


Fig. 7. XRD patterns of Pd catalysts.

3.4. Pd/Al₂O₃ Catalysts BET, SEM분석 결과

Table 2는 지지체로 사용된 활성알루미나와 제조된 촉매, 그리고 상용화된 5wt% 팔라듐촉매의 비표면적을 나타내었다. 제조한 Pd촉매는 0.1wt% Pd(O)/Al₂O₃ 촉매로 상용화된 팔라듐촉매보다 비표면적이 우수하여 톨루엔 흡착효과가 뛰어난 활성알루미나의 효과가 촉매활성도에 미세하게 영향을 끼칠 것으로 사료되며 Pd의 담지량에서도 더욱 경제적이다.

제조된 촉매의 Pd 분산 상태로 인한 표면적 변화와 입자 크기를 알아보기 위해 SEM 분석

을 수행하였다. 촉매의 효율을 높이는 방법 중 지지체 표면의 촉매입자를 작은 사이즈로 하며 고르게 분포시키는 방법이 가장 중요한 부분이다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 산화, 환원 처리한 촉매의 분산상태가 매우 고르게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 반대로 산화 또는 환원분위기의 소성을 생략한 1.0wt% Pd/Al₂O₃ 촉매의 경우 촉매 표면의 Palladium의 응집현상이 관찰되었다.

4. 결론

톨루엔 전환반응을 귀금속 촉매 존재 하에서 특수 제작한 반응기를 이용하여 수행하였다. 톨루엔을 Pd/Al₂O₃ 촉매 상에서 산화시키는 경우에 촉매의 소성온도와 팔라듐의 담지량 그리고 소성분위기가 촉매의 활성에 많은 영향을 미친다. 소성온도에 대하여 촉매의 활성은 400°C > 450°C > 350°C의 순으로 증가하였다. 따라서 400°C에서 2시간동안 산화 및 환원처리로 소성시킨 팔라듐 담지량에 따른 촉매의 활성도를 비교한 결과 1.0wt% Pd(R)/Al₂O₃ 촉매가 가장 높은 활성을 나타내었고 반응실험 최대온도인 300°C에서 톨루엔 전환율은 10L/min 및 30L/min에서 약 98%를 보였다. 산화처리로 소성시킨 팔라듐옥사이드 촉매인 1.0wt% Pd(O)/Al₂O₃은 300°C, 10L/min에서 약 96%의 전환율을 나타냈지만 유량이 증가할수록 촉매 효율이 감소하는 경향을 보였다. 전체적으로 팔라듐 담지량에 대한 촉매의 활성도는 1.0wt% > 0.5wt% > 0.1wt%의 순으로 나타났다. 톨루엔의 산화반응은 170°C~210°C의 저온에서 급격한 촉매의 활성이 나타나기 시작하고 저온에서 Pd(R)촉매는 Pd(O) 촉매보다 비교적 활성도가 높게 측정되었다. 제조된 촉매의 표면을 관찰한

Table 2. BET Surface Area of Al₂O₃, Pd Catalyst.

샘플	Surface Area(m ² /g) 1회	Surface Area(m ² /g) 2회	평균
Al ₂ O ₃	243.31	242.53	242.92
Pd/Al ₂ O ₃	184.97	178.51	181.74
상용Pd촉매	102.33	88.93	95.63

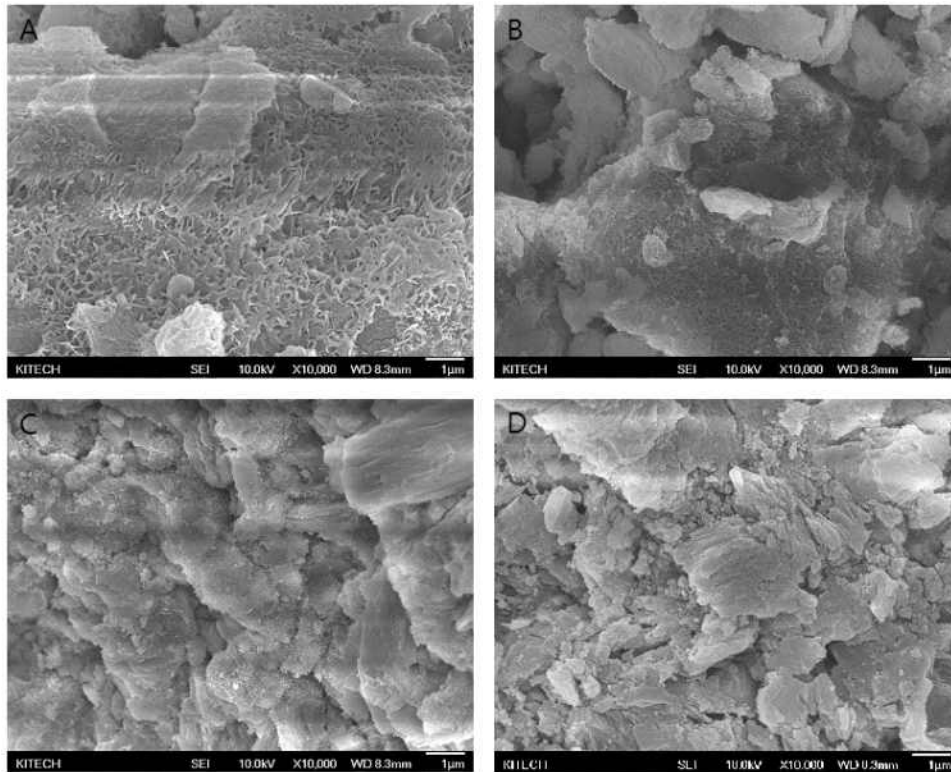


Fig. 8. SEM images of Pd(R) catalysts: Al_2O_3 (A); $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B); 1.0wt% $\text{Pd}(\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C); 1.0wt% $\text{Pd}(\text{R})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (D).

결과 산화 및 환원처리 소성 후의 팔라듐 입자의 분산이 높게 관찰되었다. 400°C 의 고온에서 산화 및 환원처리는 팔라듐입자의 응집을 막아 표면에 고르게 분산시키는 역할을 하는 것으로 사료된다. VOC제거 촉매시스템의 종합적인 경제성 향상을 위해서는 촉매의 귀금속 함량을 줄일 수 있는 제조방법에서 소성에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 보인다.

감사의 글

이 연구는 환경부 차세대 에코이노베이션 기술개발사업의 “도장 및 코팅공정 고기능 유해가스 및 입자처리 시스템 모듈화 및 설계” 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Wu, C. T., Hakoda, K., Hirota, and S. Hashimoto, "Effect of Ionizing Radiation on Decomposition of Xylene and Benzene Contained in Air," *J. Aerosols*, **12(2)**, 115(1997).
2. Kawazoe Hiroshi, Taguchi Yoshinori, Ichiryu Hiroshi, Mukai Toshifumi, and Kobayashi Kazuki, "Removal of Volatile Organic Compounds from a Paint Booth by a Regenerative Catalytic Oxidizer," *Journal of the Kansai Society of Naval Architects*, **78(13)**, 23 (2003).
3. Woo, W. K and Kim, S. N., "A Study on the Calculation of VOC Emission," *J. Korea Society of Environmental Administration*, **5(3)**, . 613 (1999).

4. Cheon, T. J., Kim, H. J, and Choi, S. W., "Toluene Catalytic Oxidation by Manganese Oxide (1) Activity and Characterization," *J. KOSAE*, **21**, 161 (2005).
5. Horsley, J. A., "Catalytica Environmental Report" *Catalytica Studies Division Mountain View*, No. E4, (1993).
6. Spivey, J, J., "Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2165 (1987).
7. Cordi, E. M., O'Neill, P. J. and Falconer, J. L., "Transient Oxidation of Volatile Organic Compounds on a CuO/Al₂O₃ catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, **14**, 23 (1997).
8. Scire, S., Minico, S., Crisafulli, C. and Galvagno, S., "Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds over Group IB Metal Catalysis on Fe₂O₃," *Catal. Communications*, **2**, . 229 (2001).
9. Ferreira, R. S. G., Oliveira, P. G. P., and Noronha, F. B., "Characterization on Catalytic Activity of Pd/V₂O₅/Al₂O₃ Catalysts on Benzene Total Oxidation," *Appl. Catal. B: Environ.*, **50**, 243 (2004).
10. Ihm, S. K., Jun, Y. D., Kim, D. C., and Jeong, K. E., "Low-temperature Deactivation and Oxidation State of Pd/ γ -Al₂O₃ Catalysts for Total Oxidation of n-hexane," *Catal. Today*, **93(95)**, 149 (2004).