ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol.15, No3, 256-262, 2002
Printed in the Republic of Korea

촉매 담지 코디어라이트 다공성 필터의 NOx/SOx 동시제거에 대한 연구

이시희, 정구춘★ · 김지웅* · 신민철* · 이희수*
건국대학교 화학과, *산업기술시험원 재료평가팀
(2001. 9. 17 접수)

Simultaneous Removal of NOx/SOx by Catalyst-loaded Cordierite Porous Filter

Shi-Hee Lee, Koo-Chun Chung★, Jee-Woong Kim*, Min-Chul Shin and Hee-Soo Lee****
Department of Chemistry, Kunkuk University, Seoul, 143-701, Korea
**Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon, 402-823, Korea*
***Material Testing Team, Korea Testing Laboratory, Seoul, 152-053, Korea*
(Received Sep. 17, 2001)

요 약 : 평균입자크기가 200 ㎛인 코디어라이트 분말을 사용하여 다공성 필터를 제조한 후 ,진공함침법으로 V_2O_5, CuO, $LaCoO_3$ 촉매를 담지시킨 후 NO와 SO_2 기체를 촉매 담지 세라믹필터에 동시 통과시키면서 NOx/SOx의 동시제거효율을 측정하였다. 제조된 다공성 필터의 기공률은 61.6%였고, 압축강도는 12.3 MPa 이었으며 면속도 5 cm/sec 에서의 차압은147 Pa 이었다NO와 SO_2의 동시제거효율을 분석해 본 결과, 페로브스카이트계 $LaCoO_3$ 촉매의 동시제거효율이 가장 우수함을 확인하였으며 , $LaCoO_3$ 촉매의 NO에 대한 제거효율은 90% 이상 , SO_2에 대해서는 80% 이상이었다.

Abstract : After porous filters were manufactured using cordierite powder whose mean paricle size was 200㎛, they were loaded with catalysts such as V_2O_5, CuO and $LaCoO_3$ by vacuum impregnation method. And the NOx/SOx simultaneous removal efficiency was measured by passing NO and SO_2 through catalyst-loaded ceramic filters. The cordierite porous filters had the apparent porosity of 61.6%, the compressive strength of 12.3 MPa and the pressure drop of 147 pa at the face velocity of 5 cm/sec. According to the analysis of NO/SO_2 simultaneous removal efficiency, perovskite $LaCoO_3$ catalyst was the most efficient for the simultaneous NO and SO_2 removal. The $LaCoO_3$ catalyst-loaded filter could remove more than 90% for NO and more than 80% for SO_2.

Key words : cordierite porous filter, catalyst, NOx/SOx simultaneous removal, V_2O_5, CuO, perovskite $LaCoO_3$

1. 서 론

질소산화물을 제거하는 방법은 크게 습식법과 건식법으로 나눌 수 있다. 건식법은 습식법과 비교하여 보다 경제적이고, 폐기물 처리시 2 차 오염을 발생시키지 않기 때문에 더 우수하다고 보고되어지고 있다.[1,2] 상용화된 대표적인 건식공정으로는 선택적 촉매환원법(selective catalytic reduction, SCR)이 있는데, 이 방법을 이용하면 배기가스와 환원제를 촉매층으로 동시에 통과시키면서 배기가스 중의 질소산화물을 질소와 수증기로 선택적으로 환원시킬 수 있다.[1-3] 그리고 황산

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)2-450-3437, Fax : +82+(0)2-3436-5382
E-mail : chungkc@kkucc.konkuk.ac.kr

화물을 제거하는 기술로는 활성탄 등의 건식흡수제를 이용하거나 촉매를 이용하는 건식방법이 있고, 석회석 슬러리를 이용하는 습식방법이 있다.[1] 그러나 기존에 개발된 기술로서 질소산화물과 황산화물을 모두 제거하려면 두 공정을 순차적으로 거쳐야 하므로 설비가 복잡해지고 경제적으로도 바람직하지 못하다. 이런 문제점들을 개선하고 경제성을 고려하여, 질소산화물과 황산화물을 동시에 제거하려는 노력들이 선진국들을 중심으로 진행되고 있다.

NOx와 SOx를 동시에 제거하는 기술로서 전자빔 또는 저온 플라즈마를 이용하는 방법이 있다. 배출가스 내의 질소, 산소, 수분, 이산화탄소 등은 플라즈마 내에서 자유전자들과의 충돌에 의하여 활성화되고, 유해물질들과 반응함으로서 유해물질들이 제거되는 것이다.[1] 그러나 이 방법은 플라스마를 발생시켜야 하고 유해물질들과 반응시켜야 하기 때문에 시스템이 다소 복잡해질 수 있고, 고가의 설비가 필요하다. 이런 단점들을 극복하면서 NOx와 SOx를 동시에 제거할 수 있는 방법으로 생각해 볼 수 있는 것이 촉매를 담지시킨 세라믹필터를 이용하는 방법이다. 촉매담지 세라믹필터를 사용하면 고온에서 가스처리 반응이 활성화되므로 배기가스를 강제 냉각할 필요도 없고, 배기가스를 처리한 후 폐열의 이용을 최대화할 수 있다. 또한 집진과 유해가스 처리가 동시에 가능한 시스템을 극히 단순화시킬 수 있기 때문에 설치비와 운전비를 크게 절감시킬 수도 있다. 하지만 현재까지 연구된 대부분의 촉매담지 세라믹필터들은 NOx 또는 SOx의 어느 한가지에 대해서만 그 기능이 국한되어 있고, NOx/SOx 동시제거에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

본 연구는 NOx/SOx의 동시제거가 가능한 다공성 세라믹 필터의 제조를 목적으로 진행하였으며, 기존의 연구들과는 달리 촉매를 분말 상태의 세라믹에 담지시키지 않고, 선행 연구에서 도출된 조건으로 최적의 다공성 필터를 제조한 후, 촉매를 필터의 표면 및 기공 내부에 담지시켰다. 그리고 V_2O_5, CuO 및 $LaCoO_3$를 촉매로 사용하여, 동시제거용 촉매로서의 가능성에 대하여 고찰해 보았다.

2. 실험 방법

2.1 다공성 세라믹 담체의 제조

평균입경이 200 ㎛인 코디어라이트 분말을 사용하여 다공성 필터를 제조하였다. 코디어라이트 분말에 대하여 30 wt%의 흑연, 30 wt%의 물, 10 wt%의 결합제, 4 wt%의 가소제 및 6 wt%의 윤활제를 가하여 토련한 후, 항온항습기 내에서 24시간 동안 숙성시켰다. 숙성된 반죽을 직경이 25 mm인 디스크형 몰드를 사용하여 200 kgf/cm^{2}의 압력으로 일축가압성형하였다. 성형체를 상온에서 48시간, 100 ℃의 건조기 내에서 24시간 동안 건조시킨 후 1420 ℃의 온도에서 1시간 동안 소성하였다.

2.2 촉매의 담지

V_2O_5 촉매를 담지시키기 위하여 NH_4VO_3(Junsei Chem. Co.)을 증류수에 용해시켜 30 wt% 농도의 수용액을 제조하였다. 이때 NH_4VO_3의 용해도가 매우 작기 때문에 그 용해도를 증가시키기 위하여 oxalic acid (Duksan Pure Chem. Co.)를 조금씩 저어가며 혼합하여 pH값이 2.5로 될 때까지 계속하였다. 금속염 수용액 속에 코디어라이트 다공체를 담그고, 진공함침법으로 30분 동안 다공체 내부로 금속염 수용액을 침투시켰다. 금속염 수용액으로 코팅된 다공체를 온도 60 ℃, 상대습도 60%인 항온항습기 내에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조가 완료된 시편을 700 ℃에서 1시간 동안 열처리하여 최종적으로 V_2O_5상을 생성시켰다.

CuO 촉매담지를 위하여 $Cu(NO_3)_2$(Daejung Chemicals & Metals Co. Ltd.)를 증류수에 용해시켜 30 wt% 농도의 금속염 수용액을 제조하였고, 이 수용액을 사용하여 앞과 동일한 방법으로 다공체 내에 수용액을 담지시켰다. 그리고 350 ℃에서 1시간 동안 열처리하여 CuO를 생성시켰다.

Perovskite계 촉매의 경우는 $La(NO_3)_3$(Yakuri Pure Chem. Co.), $Co(NO_3)_2$(Daejung Chem. & Metals Co.), citric acid를 혼합하고 여기에 0.25, 0.50, 1.00 M의 농도가 되도록 증류수를 첨가하여 금속염의 수용액을 제조하였다. 앞과 동일한 방법으로 다공체 내부에 금속염 수용액을 침투시킨 후 건조시켜 300~900 ℃에서 1시간 동안 열처리하여 페로브스카이트계 $LaCoO_3$ 촉매를 생성시켰다.

2.3 특성 평가

코디어라이트 분말을 이용하여 제조한 다공체의 물성을 파악하기 위하여 기공률, 압축강도, 차압을 측정하였고, 미세구조 변화를 살펴보기 위하여 SEM을 사

용하였다. 겉보기 기공률은 아르키메데스법을 사용하여 측정하였고, 압축강도 측정시 load speed는 10 mm/min으로 하였다. 그리고 발포제로 사용한 흑연을 완전히 산화시킨 후 잔유물의 성분을 XRF 분석하였다.

$LaCoO_3$ 촉매의 열처리 온도에 따른 상변화를 살펴보기 위하여 담체에 담지시키지 않고 촉매만을 건조 및 열처리하여 XRD 분석을 하였다. SEM 을 사용하여 촉매 담지 전후의 미세구조 변화 및 촉매입자의 형상을 살펴보았다. NOx/SOx의 동시제거효율은 자체 제작한 시스템에 gas analyzer를 연결하여 측정하였다. 동시제거효율 측정에 사용한 시스템의 모식도는 *Fig*. 1에 나타내었다.

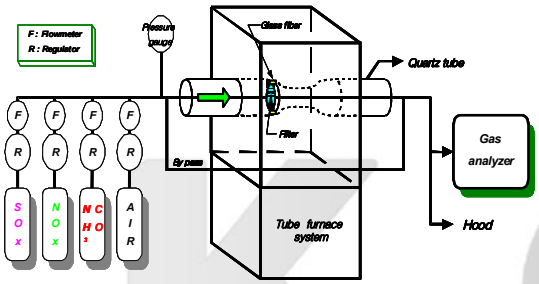

Fig. 1. Schematic diagram of the system for analysis of NOx/SOx simultaneous removal efficiency.

3. 결과 및 고찰

3.1 다공성 코디어라이트 필터의 특성 및 촉매담지 필터의 미세구조

촉매를 담지시키기 위하여 제조한 코디어라이트 다공성 필터의 물성들을 Table 1에 나타내었다. 촉매담지용 다공성 필터로서 충분한 기공률과 압축강도를 나타내었고, 차압도 매우 낮음을 알 수 있다.

Table 1. Various properties of cordierite porous filters

Property	Apparent porosity	Compressive strength	Pressure drop
Value	61.6%	12.3 MPa	147 Pa (at face velocity of 5 cm/sec)

Fig. 2는 각종의 촉매를 담지시킨 코디어라이트 필터의 미세구조 사진이다. 촉매를 담지시키지 않은 시편의 미세구조(*Fig*. 2(a)) 와 촉매를 담지시킨 시편들의 미세구조(*Fig*. 2(b)~(c))를 비교함으로서 코디어라이트 입자표면에 담지된 촉매입자들의 형상을 살펴볼 수 있었다. *Fig*. 2(b)에서 확인할 수 있듯이 V_2O_5 입자는 코디어라이트 입자표면에서 침상으로 성장하는 특성을 보여주고 있다. 이와는 달리 CuO와 $LaCoO_3$는 코디어라이트 표면에 독립된 작은 입자 상태로 분포하고 있음을 *Fig*. 2(c)와 (d)에서 확인할 수 있다. 특히 CuO는 $LaCoO_3$에 비하여 훨씬 많은 양의 입자들이 분포하고 있다.

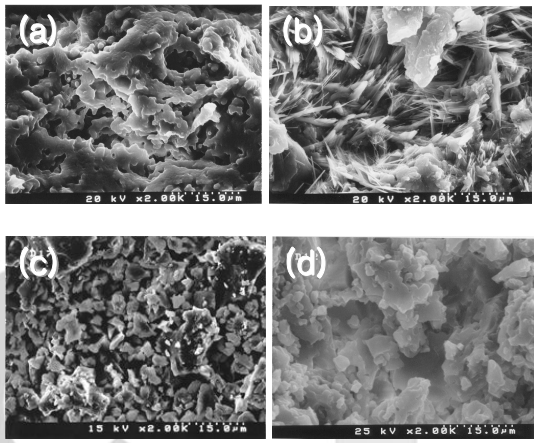

Fig. 2. Microstructures of catalyst-loaded cordierite filters (a) porous cordierite, (b) V_2O_5 catalyst, (c) CuO catalyst and (d) $LaCoO_3$ catalyst.

3.2 V2O5 촉매의 NOx/SOx 동시제거 특성

NO와 SO_2를 동시에 함유하고 있는 배기가스를 촉매가 담지되어 있는 코디어라이트 필터를 통과시킴으로서 NOx/SOx의 동시제거효율을 분석하였다. 먼저 V_2O_5 촉매를 담지시킨 필터의 NOx/SOx 동시제거효율을 *Fig*. 3에 나타내었다.

우선 SO_2의 제거효율 변화를 살펴보면, NO와 함께 흘려준 SO_2는 촉매담지 필터를 통과하면서 O_2와 반응하여 SO_3로 산화되면서 처리된다. 그러나 처음 4시간까지는 효율이 증가하여 90%까지 SO_2를 제거시켰지만 4시간 이후 제거효율이 점차 감소하여 장시간 유지시 NO의 제거효율과 거의 같은 값으로 일정해졌다. 농도가 670 mg/m^{3}인 NO의 SCR 반응을 유도하기 위하여 같은 농도의 NH_3을 동시에 흘려주었고, 온도는 400 ℃로 유지시켰다. SCR 반응에 의하여 NO가 NH_3와 함께 분해되는 반응식은 다음과 같다.[2]

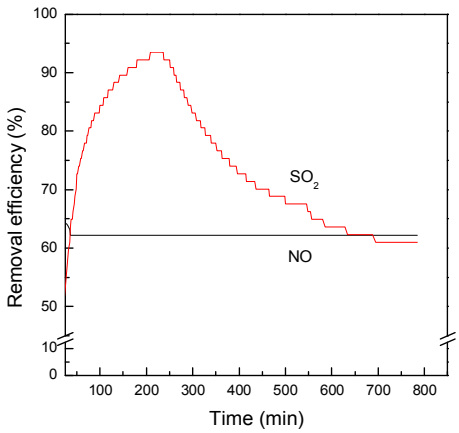

Fig. 3. NOx/SOx simultaneous removal efficiency of V_2O_5 catalyst-loaded cordierite filter.

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad \cdots\cdots (1)$$

$$4NO + 4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O \quad \cdots\cdots (2)$$

$$NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O \quad \cdots\cdots (3)$$

$$6NO + 4NH_3 \rightarrow 5N_2 + 6H_2O \quad \cdots\cdots (4)$$

NO의 제거효율은 약 62% 정도로 측정되었고, 시간 경과에 상관없이 제거효율이 거의 일정하게 유지되었다. SO_2 없이 NO와 NH_3만을 흘려주었을 경우는 NO 제거효율이 90%까지 이르렀는데, 이 데이터와 비교하면 SO_2가 V_2O_5에 의한 NO의 SCR 반응을 방해한다고 할 수 있다. 우선 SO_2가 동시에 존재함으로서 NO와 NH_3가 반응할 수 있는 촉매 자리가 감소하였다고 생각해 볼 수 있고, 또한 SO_2에 의한 V_2O_5 촉매의 피독(poisoning)현상도 고려해 볼 수 있을 것이다. Summers 등[5]은 SO_2가 Pt 혹은 Rh에 의한 NO의 환원을 억제시킬 수 있다고 보고하였다.

3.3 CuO 촉매의 NOx/SOx 동시제거 특성

CuO 촉매에 의한 NOx와 SOx의 동시제거는 SOx가 CuO와 반응하여 CuO_4를 형성시킨 후 이것이 NOx 제거용 촉매로 작용함으로서 이루어진다고 알려져 있고, 그 과정은 다음과 같다. 우선 CuO는 SO_2를 SO_3로 산화시키고, 이를 흡수해서 $CuSO_4$가 된다. SO_2 및 SO_3가 CuO와 반응하여 $CuSO_4$가 되는 반응들을 아래에 제시하였다.[2,6]

$$CuO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CuSO_4 \quad \cdots\cdots (5)$$

$$CuO + SO_3 \rightarrow CuSO_4 \quad \cdots\cdots (6)$$

이처럼 CuO는 SOx에 대하여 촉매로 작용하는 것이 아니라 SOx를 흡착시킨 후 함께 화학반응을 일으키는 반응물로서 작용한다. 따라서 SOx를 계속적으로 제거하기 위해서는 미반응의 CuO가 필요하므로 H_2, CH_4 등의 환원가스를 사용하여 $CuSO_4$를 CuO로 환원시키는 공정이 도입되어야 한다. 아래에 제시된 반응들을 통하여 $CuSO_4$는 Cu로 재생이 가능하며, 재생된 Cu는 O_2와 반응하여 CuO로 전환된다고 알려져 있다.[2,6]

$$CuSO_4 + 2H_2 \rightarrow Cu + SO_2 + 2H_2O \quad \cdots\cdots (7)$$

$$Cu + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CuO \quad \cdots\cdots (8)$$

Fig. 4는 400 ℃에서 시간이 경과에 따른 SO_2와 NO의 제거효율 변화를 살펴본 결과이다. SO_2의 경우 초기에 제거효율이 급격히 증가하여 40분 이상 동안 100%에 가까운 높은 효율을 나타내다가 감소하고 있음을 알 수 있다. SO_2의 제거효율이 감소하게 된 원인은 SO_2가 흡착하여 반응할 수 있는 CuO 촉매의 활성 site가 감소하였기 때문이라고 판단된다 Choi 등[4]의 연구는 이와 유사한 결과를 보여주었으며, 그들의 결과에 의하면 제거효율은 반응온도 및 CuO 담지량에 큰 영향을 받는다. Choi 등의 결과와 비교시 본 연구에서 더 긴 시간 동안 최대효율이 유지되었는데, 이것은 SO_2의 초기농도 차이에 의한 것으로 생각된다. 그러므로 배기가스 중의 SO_2 농도도 제거효율의 변화에 영향을 미치고 있다는 사실을 알 수 있으며, 초기의 SO_2 농도가 낮을수록 높은 제거효율을 장시간 동안 유지시킬 수 있을 것이다.

SO_2가 제거되면서 생성된 $CuSO_4$는 NO를 처리할 수 있는 촉매로서의 성질을 가지게 된다. 이때 NO의 SCR 반응을 위하여 NO와 동일한 농도의 NH_3를 흘려주었다. *Fig*. 4에서 $CuSO_4$의 생성과 함께 NO 제거효율이 동시에 높아지고 있음을 알 수 있다. 그리고 시간이 경과하면서 SO_2의 제거효율은 감소하지만 생성된 $CuSO_4$의 양은 유지되기 때문에 NO의 제거효율은 크게 변하지 않고 거의 일정하게 유지되었다. NO 제거효율은 최고 80% 정도였고, 약 40분 이상 경과 후 효율이 약간 감소하였다.

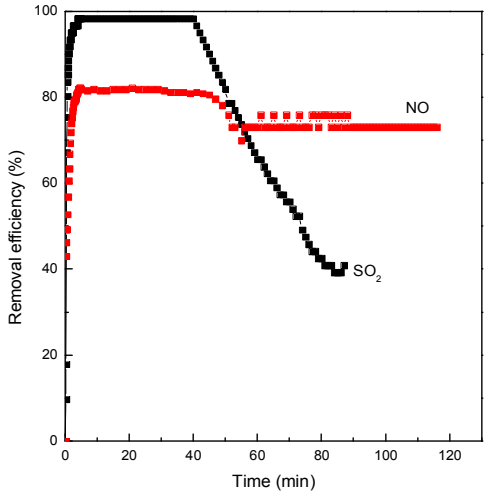

Fig. 4. NOx/SOx simultaneous removal efficiency of CuO catalyst-loaded cordierite filter.

3.4 LaCoO3 촉매의 NOx/SOx 동시제거 특성

$LaCoO_3$ 결정상 생성온도를 찾기 위하여 촉매를 300~900 ℃에서 열처리시킨 후, 상변화를 XRD 분석을 통하여 살펴보았다. 300 ℃에서 열처리된 촉매는 완전한 비정질 상태였고, 900 ℃에서 열처리하였을 경우 결정화도가 높은 $LaCoO_3$ 결정상을 얻을 수 있었다. 그 결과를 *Fig*. 5에 나타내었다. 이후의 NOx/SOx 동시제거에는 900 ℃에서 열처리한 시편을 사용하였다 $LaCoO_3$ 촉매담지 필터에 의한 NO와 SO_2 제거 반응기구는 앞의 촉매들과는 달리 CO 기체를 이용한 산화 환원반응이다. NO와 SO_2 제거반응은 각각 다음과 같다.[7-9]

$$2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2 \quad \cdots\cdots (9)$$

$$SO_2 + 2CO \rightarrow S + 2CO_2 \quad \cdots\cdots (10)$$

NO와 SO_2 기체가 필터를 통과하면서 반응기 내부와 필터 표면에서 (10) 반응에 의하여 황이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. *Fig*. 6과 7은 NO/SO_2 동시제거효율의 변화를 온도와 담지용액 농도를 변수로 하여 살펴본 결과이다. *Fig*. 6에서 제거효율은 온도상승과 함께 급격히 높아졌고, 600 ℃ 부근에서 최대제거효율을 나타내었다. NO 제거효율이 SO_2 제거효율보다 약 10% 정도 높았고, NO에 대해서는 98% 정도 그리고 SO_2에 대해서는 90% 정도의 효율을 나타내었다. *Fig*. 7에 나타낸 제거효율에 대한 담지용액 농도의 영향을 살펴보면, 농도가 높아지면서 제거효율이 낮아졌으며, SO_2 제거효율의 감소폭이 NO 제거효율의 감소폭에 비하여 더 크다는 것을 알 수 있다. 용액농도의 증가로 제거효율이 감소한 것은 농도가 높은 용액을 사용함으로서 담체 내에 과량의 촉매가 담지되었기 때문이라고 생각된다. 다른 연구자도 활성이 높은 촉매라고

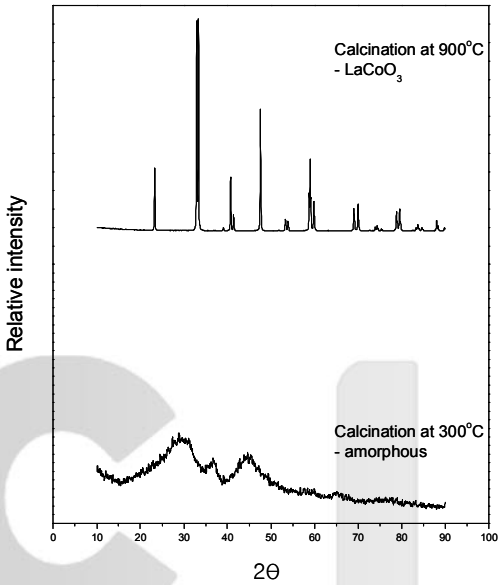

Fig. 5. XRD patterns of $LaCoO_3$ catalyst heat-treated at different temperature.

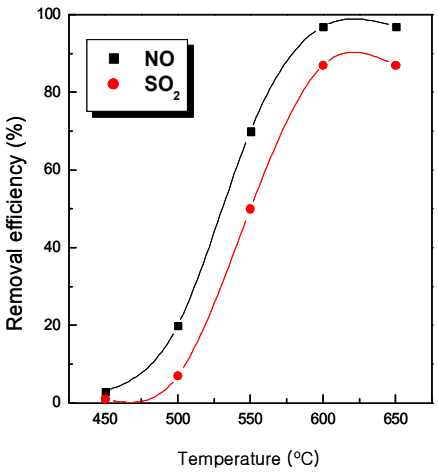

Fig. 6. Influence of temperature on NOx/SOx simultaneous removal efficiency of $LaCoO_3$ catalyst-loaded cordierite filter.

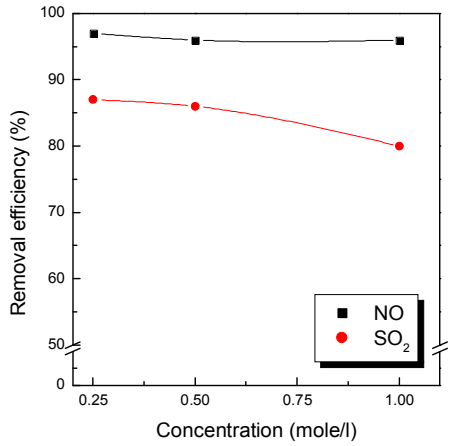

Fig. 7. Influence of concentration of precursor solvent on NOx/SOx simultaneous removal efficiency of $LaCoO_3$ catalyst-loaded cordierite filter.

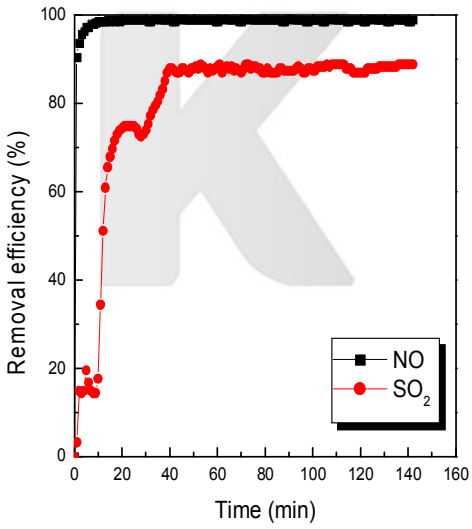

Fig. 8. NOx/SOx simultaneous removal efficiency of $LaCoO_3$ catalyst-loaded cordierite filter.

할지라도 과량으로 존재하게 되면 오히려 촉매의 활성이 낮아진다는 연구결과들을 보여주었다.[10] *Fig*. 8은 동시제거효율이 가장 높은 필터(0.25 M의 담지용액을 사용한 필터)를 600 ℃의 일정한 온도로 유지시키면서 시간에 따른 제거효율 변화를 살펴본 결과이다. NO에 대한 제거효율은 매우 짧은 시간 내에 최고치에 도달하여 일정하게 유지되었다. 이와는 달리 SO_2의 제거효율은 40분 정도 경과한 후에 최고치에 도달하였고, 이후 거의 일정하게 유지되었다. 본 연구에서는 Zhu 등[11]이 보고했던 SO_2에 의한 $LaCoO_3$의 피독 현상은 발생하지 않았다. $LaCoO_3$는 SO_2와 반응하면 $La_2(SO_4)_3$, $La_2(SO_3)_3$, $La_2O_2SO_4$, CoO가 생성되어 촉매로서의 성능이 저하된다고 하였고, 온도와 시간에 큰 영향을 받는다고 보고되었다. Zhu 등의 연구와는 달리 본 연구에서는 낮은 SO_2 농도와 저온, 그리고 짧은 측정시간 등의 이유로 $LaCoO_3$의 활성저하가 관찰되지 않았다고 생각된다.

4. 결 론

코디어라이트 분말을 사용하여 다공성 필터를 제조한 후, 진공함침법으로 V_2O_5, CuO, $LaCoO_3$ 촉매를 담지시켜서 NO와 SO_2대한 동시제거 특성에 대하여 고찰하여 다음과 같은 사실을 확인하였다.

1) V_2O_5를 담지시킨 필터에 NO와 SO_2를 동시에 흘려주었을 때, NO에 대한 제거효율은 최고 약 62% 정도였고, 시간이 경과하여도 일정하게 유지되었다. 그리고 SO_2에 대한 제거효율은 약 90%까지 증가하다가 점차 감소하는 경향을 나타내었다.
2) CuO 촉매를 담지시킨 경우, SO_2는 CuO와의 반응에 의하여 $CuSO_4$를 생성시킴으로서 제거되었고, 시간이 경과하면 미반응 CuO가 감소하여 제거효율도 감소하였다. $CuSO_4$는 NO에 대한 SCR 반응 촉매로 작용하였고, 약 80%의 제거효율을 나타내었다.
3) 페로브스카이트계 촉매인 $LaCoO_3$를 담지시킨 필터가 NO와 SO_2의 동시제거효율은 가장 우수하였으며, NO 제거효율은 최대 98%, SO_2 제거효율은 최대 90%였다. $LaCoO_3$의 동시제거효율은 온도에 영향을 받았고, 600 ℃에서 제거효율이 가장 높았다. 그리고 담지량에 의한 영향도 받았으며, 담지량이 증가하면 제거효율이 오히려 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 환경공학기술개발사업 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. K. Yoon, K. H. Lee, J. H. Park, S. I. Yoon, B. K.

Ha and Y. S. Mok, *재료마당*, **13**(7), 35-41 (2000).
2. M. J. Park, H. J. Song, H. I. Shin and J. C. Lee, *J. of Ceramist*, **3**(6), 39-44 (2000).
3. J. Yang, *J. of Ceramist*, **3**(6), 21-38 (2000).
4. Y. J. Choi, M. J. Park, J. S. Hong, M. S. Hong and J. C. Lee, *The Korean J. of Ceram.*, **5**(3), 284-287 (1999).
5. J. C. Summers and K. Barron, *J. Catal.*, **380** (1979).
6. M. Fang, J.-X. Ma, USP 5,853,684 (1998).
7. J. Ma, M. Fang and N. T. Lau, *J. of Catalysis*, **163**, 271-278 (1996).
8. J. Ma, M. Fang and N. T. Lau, *J. of Catalysis*, **158**, 251-259 (1996).
9. J. Ma, M. Fang and N. T. Lau, *Applied Catalysis*, **150**, 253-268 (1997).
10. J. H. Choi, K. H. Ahn and S. S. Kim, *J. of Korean Soc. of Environmental Eng.*, **21**(10), 1861-1869 (1999).
11. Y. Zhu, R. Tan, J. Feng, S. Ji and L. Cao, *Applied Catalysis*, **209**, 71-77 (2001).

KCI