

Pt/TiO₂ 촉매의 담체 물성과 NO_x, Soot 동시 반응특성과의 상관관계 연구

김성수 · 박광희 · 홍성창[†]

경기대학교 대학원 환경에너지시스템공학과
(2009년 11월 23일 접수, 2010년 1월 11일 채택)

Correlation Research between Simultaneous Removal Reaction for NO_x, Soot and Physico-chemical Properties of Pt/TiO₂'s Supports

Sung Su Kim, Kwang Hee Park, and Sung Chang Hong[†]

Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Gyeonggi-do 442-760, Korea
(Received November 23, 2009; Accepted January 11, 2010)

다양한 TiO₂를 담체로 한 Pt계 촉매에서 NO_x, soot의 동시 제거 반응에 대한 연구를 수행하였다. 실험은 각 촉매를 NO_x와 soot의 반응을 독립 또는 동시에 반응시킨 조건으로 수행하였으며 그 결과 TiO₂의 종류에 따라 서로 상이한 NO_x 제거능력과 soot 산화력을 나타내었다. 또 NO_x 독립 실험 시 생성된 NO₂ 양과 soot 산화시작온도가 저온으로 이동하는 정도가 관계가 있었다. 담체의 물성 중 Pt의 분침현상에 결정적 역할을 미치는 비표면적과 촉매의 환원력에 영향을 미치는 crystallite size가 NO의 NO₂ 전환반응에 밀접한 관계를 가지는 것으로 조사되었다. 따라서 반응의 중요한 인자는 촉매에 사용되는 담체의 물리화학적 특성임을 알 수 있었다.

Simultaneous removal reaction for NO_x, soot over Pt catalysts using various TiO₂ as support was studied. The catalytic tests were carried out injecting NO, soot, NO and soot simultaneously on each catalysts. As results, it showed different NO_x removal efficiency and soot oxidation rate according to various kinds of TiO₂. Onset temperature of soot oxidation has a correlation to NO₂ generated for the independently performed NO_x. It was investigated that NO to NO₂ oxidation was intimately related to crystallite size and surface area, and it has a tremendous impact on Pt aggregation on the catalyst surface and catalyst's reducibility. Therefore, we concluded that major index of the reaction was physico-chemical properties of catalyst's supports.

Keywords: Pt catalyst, TiO₂, surface area, crystallite size, NO_x

1. 서 론

인간의 활동으로부터 배출되는 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x)은 산성비, 오존층 파괴, 지구온난화 등 지구환경에 커다란 위협이 되고 있다. 이 중 SO_x는 연료 중의 유황분 제거, 배연탈황시설 설치, 대체 청정연료의 사용 등에 의하여 배출이 감소하는 경향에 있지만 NO_x는 발전소 등의 산업시설들의 고정 배출원과 차량 및 철도 선박 등의 이동 배출원이 점차 증가하는 경향이라 제거에 있어 SO_x 등의 경우처럼 쉽지 않은 실정이다.

고정원의 NO_x 처리는 최근 NH₃를 환원제로 하는 SCR 공정으로 인하여 상당부분이 해결될 수 있는 기대가 상승되고 있지만 이동원의 경우는 그렇지 않다. 자동차를 포함한 이동원에 의한 질소산화물 발생량은 인간에 의하여 발생하는 질소산화물의 약 50%를 차지하고 있으며, 앞으로 자동차 증가와 더불어 더욱 증가할 전망이다[1]. 따라서 이러한 이동원의 NO_x를 해결하기 위하여 자동차 NO_x 배출 저감은 절박하며, 이를 위한 노력이 진행되어 왔다. 하지만 이러한 노력들은

대부분이 휘발유 자동차에 한정된 것이었고, 경유 자동차에 대한 연구는 등한시 되어왔다. 하지만 연비, 연료의 저가 등으로 인하여 경유 자동차가 점차적으로 증가하면서 경유 자동차에 대한 연구의 필요성 또한 증가하였다.

경유자동차에서 배출되는 오염물질로서는 NO_x 이외에도 CO, HC, PM (SOF, soot) 등을 들 수 있으나 가장 문제시되는 물질은 NO_x와 soot이다. Soot는 1000~2800 K, 압력 50~100 atm 조건에서 10⁻³ sec. 사이에 생성되며 국부적으로 공기가 과부족한 곳에서 long-chain molecule의 산소부족에 따른 열분해(thermal cracking)에 의해 발생된다고 알려져 있으며 다양한 금속산화물 등을 이용하여 처리하는 기술들이 보고되고 있다[1-4]. 이러한 NO_x와 soot는 trade off 관계에 있어 연소과정에서의 처리가 어려우므로 각각의 공정들이 더해져 복잡한 공정으로 후처리되고 있는 실정이다. 따라서 단일공정으로 NO_x와 soot를 동시에 제거할 수 있는 기술이 필요하게 되었고, 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[5-9]. Peng 등[10]은 NO_x, soot의 동시저감을 위한 촉매를 제안하였고, Setiabudi 등[11]은 가스조성에 따라 산화온도가 이동할 수 있다고 하였다. 또한 우리의 이전 연구에서도 촉

[†] 교신저자(e-mail: schong@kyonggi.ac.kr)

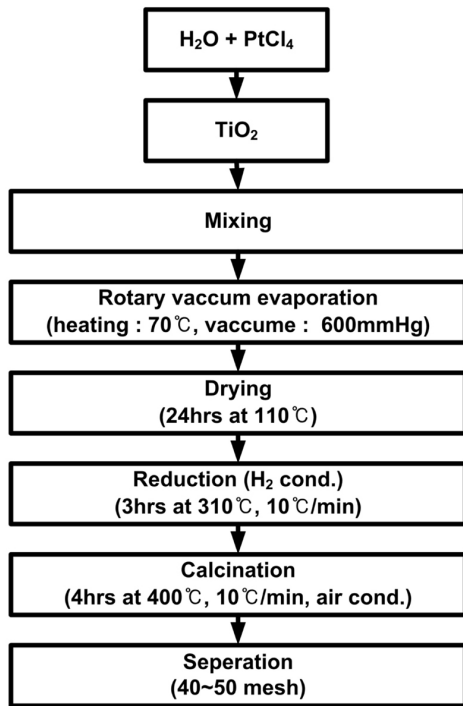


Figure 1. Flow diagram for the preparation of Pt/TiO₂ catalysts.

매의 담체 종류 및 상에 따라 NO_x 및 soot의 제거반응이 상이할 수 있음을 보고한 바 있다[12]. 하지만 우수한 반응활성을 나타낸다고 알려진 Pt/TiO₂ 촉매에 대하여 TiO₂ 종류에 따른 반응활성 및 특성에 관한 연구는 아직 미비한 실정이며 또한 사용된 TiO₂의 물성과 반응활성과의 관계를 나타낸 연구는 거의 없는 상태이다. 담체인 TiO₂의 물성과 반응활성 및 특성과의 관계를 도출한다면 자동차 촉매 제조시 담체의 선정에 대한 인자로서 적용할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 TiO₂ 종류에 따른 NO_x 및 soot의 독립적 반응특성과 동시에 두 물질이 존재할시 각 반응물이 반응특성에 미치는 영향을 조사하였으며 촉매의 동시반응특성과 담체인 TiO₂의 물성과의 관계를 도출하고자 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에서 사용된 촉매는 비표면적 및 물성의 다양화를 위하여 일반적으로 촉매용 지지체로 널리 사용되는 Millenium社 TiO₂와 Aldrich社에서 판매되는 시약급 TiO₂, 그리고 국내 N社의 rutile TiO₂를 선정하여 사용하였다. 촉매의 제조법은 Figure 1에 도식화하여 나타내었다. 본 연구에 사용된 Pt의 담지량은 1 wt%이다. 상세한 과정은 먼저 지지체에 대한 Pt의 함량을 원하는 조성비에 따라 계산하고, 계산된 양만큼의 Platinum chloride [PtCl₄; Aldrich Chemical Co.]를 60 °C로 가열된 증류수에 녹인다. 이 때 용액은 밝은 오렌지 색을 띄며 이 용액에 계산된 지지체를 조금씩 저어가며 혼합한다. 이렇게 만든 슬러리 상태의 혼합용액을 1 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporator를 이용하여 70 °C에서 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시키고 나서 시료의 추가조건을 위하여 110 °C 건조기에서 24 h 건조시킨 후 승온 속도 10 °C/min의 관형로에서 원하는 온도로 상승시킨 후 환원하여 촉매독으로 작용할 수 있는 Cl을 제거하고 400 °C에서 4 h

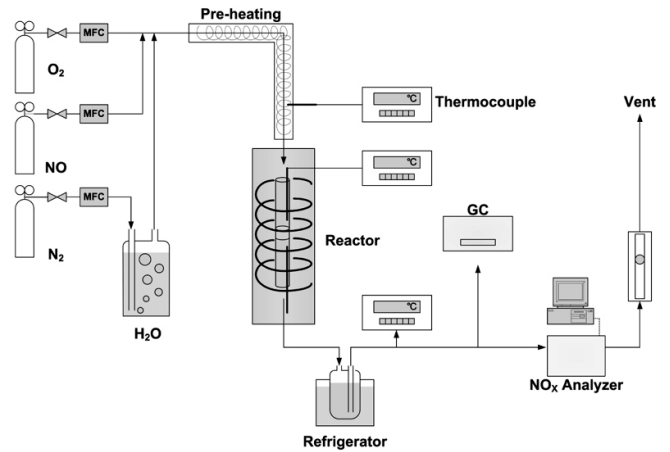


Figure 2. Schematic diagram of a fixed bed reaction system consist of gas feeder, reactor and analysis system.

동안 공기분위기에서 소성하여 얻었다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 실험용 고정층 반응장치

NO의 산화반응 실험 및 촉매에 의한 soot 산화반응 실험을 위한 장치는 Figure 2와 같다. 본 실험 장치는 크게 가스주입부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석부분으로 구성되어 있다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였으며, 반응기로 유입되는 부분은 수분은 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 제거한 후 분석기로 유입하였다. CO₂ 분석은 GC (HP, 6890)를 이용하여 분석하였으며, 검출기는 TCD를 사용하였다.

2.2.2. 반응 활성 실험

촉매의 균일성을 유지하기 위하여 제조된 분말 촉매를 유압프레스를 이용하여 5000 pound의 힘을 가하여 펠렛을 제조한 후 40~50 mesh 크기의 촉매를 선별하여 얻었다. 위와 같이 제조된 촉매를 이용하여 촉매의 NO 산화실험과 촉매의 soot 산화실험, 그리고 주입 NO_x의 존재시 촉매의 soot 산화실험을 실시하였다.

NO 및 soot 산화실험 변수는 Table 1에 정리하였고, 실험순서는 다음과 같다. 먼저 촉매 일정량(S.V. 100000 h⁻¹)을 반응기 내로 충전하고, 15% O₂/N₂ 가스를 반응기 내로 주입하여 120 °C에서 30 min간 유지한다. 실험온도가 정상상태에 도달하면 일정량의 모사가스를 반응기 내로 주입한 후 생성물의 농도가 일정해질 때까지 반응실험을 지속시켜 이때의 농도를 기록한다. Soot 산화 실험은 이전 연구와 마찬가지로 Teraoka 등[1,13]이 수행한 것과 같이 촉매와 soot를 물리적으로 혼합한 후 충전하여 실험을 수행하였다.

2.3. Pt/TiO₂ 촉매의 특성분석 및 분석방법

본 연구에 사용된 TiO₂ 및 Pt/TiO₂의 물리·화학적 특성은 XRD (X-ray Diffraction), BET (Brunauer-Emmett-Teller), particle size 분석 등을 통하여 surface area, crystallite size, particle size를 도출하였다. 본 연구에서 사용된 TiO₂ 담체는 Figure 3에서 나타난 것과 같이 완전

Table 1. Experimental Conditions on Reaction System

Temperature (°C)	130 ~ 600	
Inlet gas conc. (N ₂ balance)	NOx (ppm)	400
	O ₂ (%)	15
	H ₂ O (%)	8
Space velocity (hr ⁻¹)	100,000	
Total flow (cc/min)	500	

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

Titania	Crystallite size (Å)	Surface area (m ² /g)	Particle size (um)
TiO ₂ A (anatase)	259.5	91.9	2.53
TiO ₂ B (anatase)	343.7	93.6	1.2
TiO ₂ C (anatase)	238.1	105.6	1.3
TiO ₂ D (rutile)	202.5	144.3	2.5
TiO ₂ E (anatase)	561.3	11.1	1.8

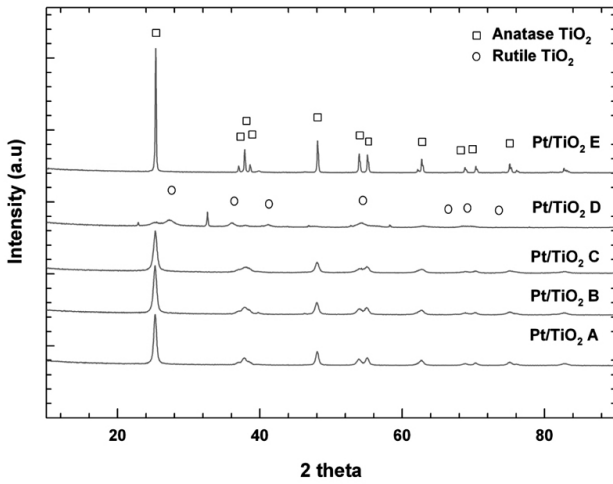


Figure 3. X-ray diffractogram of the prepared Pt/TiO₂ catalysts.

한 anatase, rutile로 상이 구분되며, Pt peak이 생성되지 않고 TiO₂ peak만 형성되는 것으로 보아 담지된 Pt가 잘 분산되었다고 할 수 있다. 또한 각 담체 및 촉매의 물리적 특성은 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO₂ 종류에 따른 NOx 반응 특성

상기에 기술된 TiO₂들을 담체로 하여 동일한 양의 Pt를 담지한 후 얻어진 촉매의 NOx에 대한 단독 반응특성을 조사하고자 하였다. 실험은 비교적 높은 산소 농도 조건(15 vol%)에서 수행되었으며 자동차 배가스에서 필히 발생하는 수분(8 vol%) 또한 고려하였다. Figure 4에 촉매들의 NOx에 대한 반응특성을 나타내었다. 제조된 모든 촉매의 경우 약 350 °C 부근에서 NO가 가장 감소하고 NO₂는 가장 증가하는 거동을 보이고 있는데, 이는 촉매상에서 NO가 NO₂로 전환되었음을 나타내는 결과이다. 하지만 배출 NO, NO₂의 경우 생성된 NO₂를 감안 하더라도 주입 NOx 농도보다 다소 감소한 것을 알 수 있는데, 이는 환원제 없이 NO가 제거되는 NO decomposition 반응에 의한 것으로 판단된다. 우리의 이전 연구결과 및 다양한 선임 연구자들[14,15]이 보고한 NOx decomposition은 촉매상의 Pt site에 NO가 흡착하여 N₂로 해리·탈착하는 반응이다. 따라서 Pt/TiO₂ 촉매에서는 NOx가 저감되는 NO decomposition과 NO의 NO₂ 전환 반응이 동시에 일어나며 사용된 TiO₂ 종류에 따라 촉매의 반응활성이 상이함을 확인할 수 있다.

한편 백금계 촉매의 NOx 산화·환원 반응에서 생성될 수 있는 N₂O는 본 연구에서 사용된 모든 촉매에서 발생되지 않았다.

3.2. TiO₂ 종류에 따른 Soot 산화 특성

Pt/TiO₂계 촉매의 soot 산화력을 조사하기 위하여 촉매와 soot를 1.1

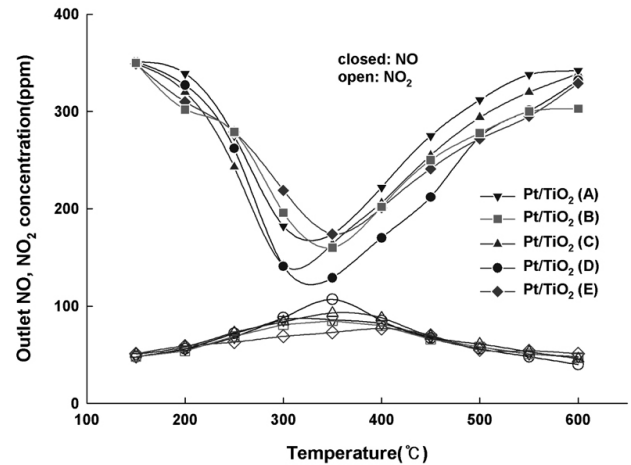


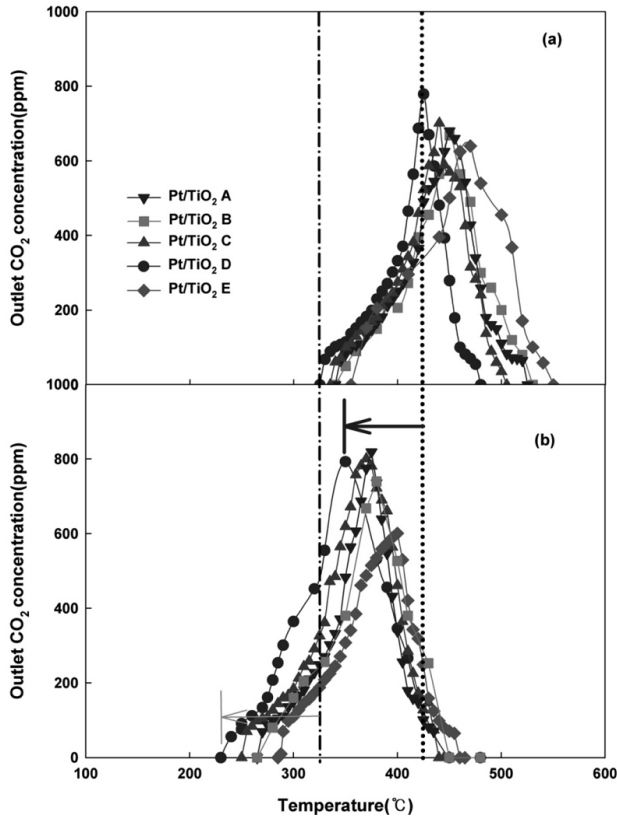
Figure 4. The effect of a temperature on NOx reaction system over various Pt/TiO₂ catalysts (Inlet gas : NO 350 ppm, NO₂ 50 ppm, O₂ 15%, H₂O 8%, S.V. 100000 hr⁻¹).

: 0.9의 볼륨비로 혼합하여 실험을 실시하였다. 촉매와 soot의 볼륨비는 soot의 양이 너무 적을 경우 산화되는 CO₂를 검출하기 어려운 문제점이 있어 선행연구를 통하여 적정량(1.1 : 0.9)을 도출하였다[12]. Figure 5(a)에서 나타난 것과 같이 촉매의 단독적인 soot 산화력은 각각의 TiO₂에 대하여 NO의 NO₂ 전환반응 활성화와 동일한 경향을 보이는 것이 특징이다. 이는 담체의 종류에 대한 선행 연구결과와 일치하며 NOx 제거능력과 soot 산화력과의 밀접한 관계를 잘 나타낸 결과라 할 수 있다. Table 3에 각 촉매에 대한 soot의 산화시작 온도, 최고치 온도 및 NO₂ 생성량을 각각 나타내었다.

반응가스 중 NOx가 존재하는 경우에서의 soot 산화실험은 생성물인 NO₂에 의하여 영향을 받는지 여부 때문에 중요하다. 또 실제 자동차에서 Pt계 촉매가 적용이 될 때 NOx와 soot가 독립적으로 배출되지 않으므로 동시에 두 물질이 존재하는 조건에서의 실험이 필요하다. Figure 5(b)에 NOx와 soot가 동시에 존재할 때의 실험결과를 나타내었다. 모든 촉매의 soot 산화온도가 저온으로 이동하는 결과를 나타내며, 각 촉매의 NO에 대한 NO₂ 전환반응 속도가 soot 산화반응의 시작 온도에 결정적 영향을 미칠 수 있음을 나타내었다. 이에 의하여 NO 산화반응에 의하여 생성된 NO₂가 산화제로 작용하여 soot 산화반응에 직접적 영향을 미치는 거동이라 할 수 있다. 또한 이전 연구[12]에서의 주입 NOx 농도에 따른 영향과 담체 종류에 따른 실험결과 또한 생성 NO₂나 주입 NO₂가 증가할수록 soot 산화력이 증가되는 동일한 경향을 나타낸 것으로 보아 soot 산화 시작 온도와 최고치 온도의 이동은 생성된 NO₂에 의하여 결정된다고 할 수 있다.

Table 3. Onset & Peak Temperature for Soot Oxidation and Relative NO₂ Value over Pt/TiO₂ Catalysts

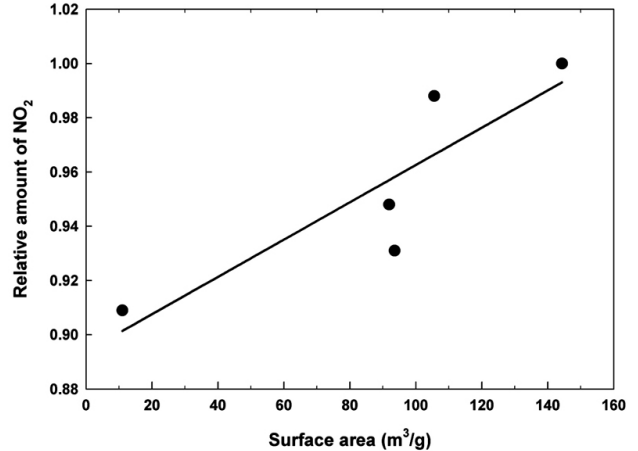
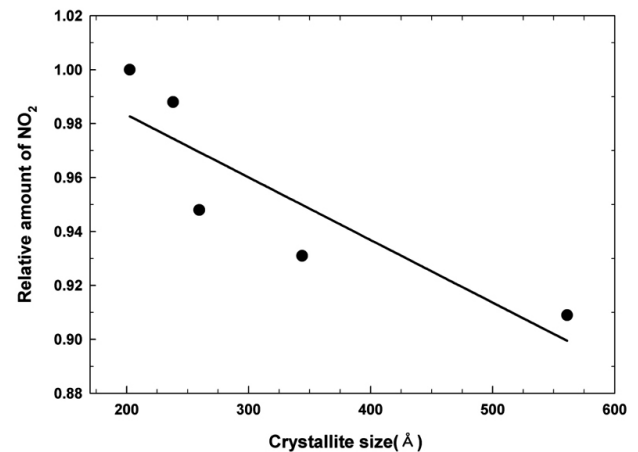
Catalyst	Onset temp. °C (with NO ₂)	Peak temp. °C (with NO ₂)	NO ₂ (relative value)
A	340(265)	450(375)	0.948
B	340(265)	450(380)	0.931
C	335(250)	440(370)	0.988
D	325(230)	425(345)	1
E	355(285)	470(405)	0.909

**Figure 5. The effect of NOx on soot removal efficiency over Pt/TiO₂ catalyst. (a) only soot, (b) soot with NOx (Inlet gas : NO ; 350 ppm, NO₂ ; 50 ppm, O₂ ; 15%, H₂O ; 8%, S.V=100000 hr⁻¹).**

3.3. 촉매 담체의 물성과 반응활성과의 상관관계

앞 절에서 생성되는 NO₂의 양이 촉매의 soot 산화력에 결정적 영향을 미치며 두 가지의 물질이 동시에 존재할 때 산화시작온도와 최고 온도 결정에도 영향을 미치는 결과를 나타내었다. 촉매 제조 과정에서 상세하게 나타내었지만 모든 촉매는 동일한 제법으로 제조되었다. 변수는 담체로 사용된 다양한 물성의 TiO₂이므로 서로 상이한 반응특성을 나타내는 것은 담체인 TiO₂의 특성에 의한 것이라고 할 수 있다. 따라서 본 절에서는 다양한 TiO₂의 물리·화학적 특성과 반응특성이 결정되는 NO₂ 생성량과의 상관관계를 나타내어 반응의 인자를 찾고자 하였다.

일반적으로 촉매의 반응활성에 영향을 미치는 인자로는 비표면적, crystallite size, particle size 등이 있다[16-20]. 다양한 선임 연구자들은 다양한 촉매 분야에서 비표면적은 반응활성에 결정적 영향을 미친다고 보고하였다. 이처럼 비표면적은 촉매상에 대상물질이 흡착할

**Figure 6. Effect of surface area on the relative amount of NO₂ generated.****Figure 7. Effect of crystallite size on the relative amount of NO₂ generated.**

수 있는 site의 결정 여부에 의하여 반응활성에 영향을 미치므로 반응속도 및 활성에 중요한 인자라 할 수 있다. Crystallite size의 경우도 제조시의 온도 등의 변수에 의한 결정성 증감과 또 이에 의한 단위 결정 부피의 증감이 반응활성에 영향을 미칠 수 있다고 보고한 연구들이 있다[21,22]. 따라서 본 연구에 사용된 TiO₂들을 다양한 분석을 통하여 상기의 인자들을 조사하였고 또 이들과 반응활성과의 관계를 나타내었다. Figures 6~8의 결과에 나타난 것과 같이 상용 TiO₂들은 각기 다른 비표면적, crystallite size, particle size를 나타내고 있다. 이는 회사별로 TiO₂를 제조하는 방법이나 조건이 상이하여 나타난 결과라 할 수 있다.

NO₂ 생성량에 밀접한 연관성을 나타내는 인자로는 Figures 6, 7에 나타난 것과 같이 TiO₂의 비표면적과 crystallite size이다. 담체로 사용되는 TiO₂의 비표면적이 증가할수록 NO₂ 생성량은 증가하는 경향을 나타내고 있고, crystallite size가 감소할수록 반응활성이 우수한 경향을 나타낸다. Kobayashi[23]는 활성금속이 일정 함량 이상 담지되면 문점현상이 발생하여 비표면적의 감소를 야기하며 이에 의하여 반응활성이 감소되는 결과를 보고하였다. 이러한 결과는 비표면적이 각각 다른 담체일 경우 촉매로 제조하였을 때 활성금속의 문점현상 정도가 각각 달라질 수 있으며, 이에 의하여 반응활성에 영향을 받을 수 있음

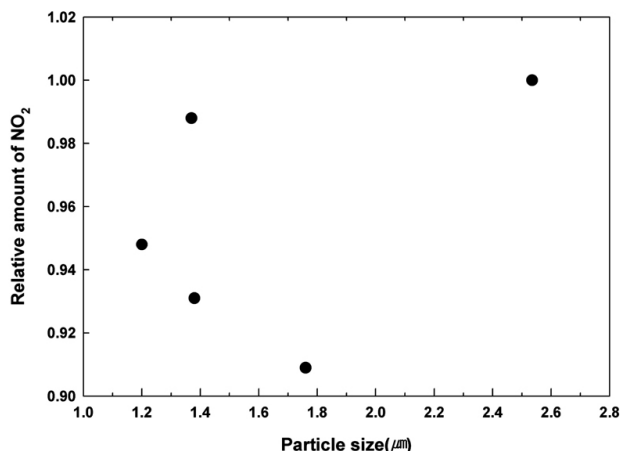


Figure 8. Effect of particle size on the relative amount of NO₂ generated.

을 시사하는 결과라 할 수 있다. 또한 활성금속의 뭉침현상은 열처리하는 온도의 영향에 의한 것이라고 설명하는 보고들도 있다[23,24]. 또한 우리의 이전 연구에서도 열처리 온도가 증가할수록 활성금속인 Pt의 소결현상이 증가하여 비표면적이 감소하는 결과를 보고하였다. 하지만 본 연구에서는 동일한 소성온도로 촉매를 제조하였으므로 후자가 언급한 온도에 대한 영향은 없다고 할 수 있다. 따라서 비표면적에 따라 활성금속인 Pt의 뭉침현상이 달라지고 이에 의하여 촉매의 NO₂ 생성량이 달라졌다고 할 수 있다.

Panagiotopoulou[22]에 의하면 Pt/TiO₂ 촉매의 crystallite size가 감소할수록 촉매의 H₂-TPR에 의한 환원능력이 증가한다고 하였다. 촉매의 환원능력이 증가하였다는 것은 촉매 자체는 환원되며 대상물질은 산화하는 것을 뜻한다. 이러한 특성은 본 연구의 NO₂ 생성량, 즉 NO를 NO₂로 산화시키는 양과 촉매의 crystallite size와의 관계에 대한 결과와 잘 일치한다고 할 수 있다. 따라서 각 TiO₂들의 비표면적 차이에 의한 활성금속인 Pt의 뭉침현상 증감과 Pt/TiO₂ 촉매의 crystallite size에 의하여 NO를 NO₂로 전환시키는 반응활성이 증·감하는 결과를 나타내었다고 할 수 있다.

한편 Figure 8에 나타난 것과 같이 particle size는 전환되는 NO₂의 생성량과는 뚜렷한 상관성을 찾기 어려운 결과를 나타내고 있다.

4. 결 론

TiO₂ 종류에 따른 Pt/TiO₂ 촉매의 NO_x 반응특성 및 soot 산화반응, 두 물질이 동시에 존재할 때의 반응 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 다양한 종류의 TiO₂에 동일한 Pt를 담지하여 제조한 촉매는 서로 상이한 NO_x 제거효율 및 soot 산화 시작 및 최고치 온도를 나타내며, 촉매의 NO_x 제거효율과 soot 산화온도는 동일한 순으로 결정되는 것을 알 수 있었다.

2) soot 산화 시작 온도 및 peak 온도는 NO의 전환반응으로 생성된 NO₂가 공존할 때 촉매에 관계없이 모두 저온으로 이동할 수 있으며, 이동하는 정도는 생성된 NO₂의 양에 의하여 결정된다.

3) soot 산화 시작, peak 온도를 결정하는 NO의 NO₂ 전환에 대한 촉매의 반응활성은 Pt의 뭉침현상 및 촉매의 crystallite size에 의한 환원 특성에 의하여 크게 영향 받는다. 따라서 촉매의 Pt 상에서 일어나

는 NO의 NO₂로의 전환반응을 증진하기 위해서는 비표면적이 크고 crystallite size가 작은 담체(TiO₂)를 사용하는 것이 유리하다고 할 수 있다.

감 사

본 연구는 환경부 Eco-STAR Project (무. 저공해자동차사업단)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. S. Yang, S. S. Hong, K. J. Oh, K. M. Cho, B. G. Ryu, and D. W. Park, *Appl. Chem.*, **1**, 648 (1997).
2. R. J. Farrauto, K. E. Voss, and R. J. Heck, SAE 932720.
3. R. Beckmann, W. Engeler, and E. Mueller, SAE 922330.
4. J. S. Yang, S. S. Hong, K. J. Oh, K. M. Cho, B. G. Ryu, and D. W. Park, *Appl. Chem.*, **1**, 429 (1998).
5. J. Oi-Uchisawa, S. Wang, T. Nanbaa, A. Ohi, and A. Obuchi, *Appl. Catal. B: Environ.*, **44**, 207 (2003).
6. B. A. A. L. van Setten, J. Bremmer, S. J. Jelles, M. Makke, and J. A. Moulijn, *Catal. Today*, **53**, 613 (1999).
7. S. Biamino, P. Fino, D. Fino, N. Russo, and C. Badini, *Appl. Catal. B: Environ.*, **61**, 297 (2005).
8. A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, and J. A. Moulijn, *Catal. Lett.*, **99**, 203 (2005).
9. A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, and J. A. Moulijn, *J. Catal.*, **230**, 237 (2005).
10. X. Peng, H. Lin, W. Shangguan, and Z. Huang, *Catal. Commun.*, **8**, 157 (2007).
11. A. Setiabudi, B. Setten, M. Makkee, and J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.*, **35**, 159 (2002).
12. S. S. Kim, K. H. Park, S. H. Bae, and S. C. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 437 (2009).
13. Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa, and W. F. Shangguan, *Appl. Catal. B Environ.*, **5**, 181 (1995).
14. A. Fritz and V. Pitchon, *Appl. Catal. B: Environ.*, **13**, 1 (1997).
15. R. Burch and P. J. Millington, *Catal. Today*, **26**, 185 (1995).
16. S. Iwamoto, R. Takahashi, and M. Inoue, *Appl. Catal. B Environ.*, **70**, 146 (2007).
17. J. G. Kim, Y. C. Kim, N. C. Park, J. S. Shin, and J. S. Kim, *Journal of the research institute for catalysis*, **18**, 55 (1996).
18. T. Peng, D. Zhao, K. Dai, W. Shi, and K. Hirao, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4947 (2005).
19. S. Zhan, D. Chen, X. Jiao, and C. Tao, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11199 (2006).
20. J. C. Yu, H. G. Yu, B. Cheng, X. J. Zhao, J. C. Yu, and W. K. Ho, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13871 (2003).
21. D. S. Kim, S. J. Han, and S. Y. Kwak, *J. Colloid Interface Sci.*, **316**, 85 (2007).
22. P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D. I. Kondarides, and S. Boghosian, *J. Catal.*, **240**, 114 (2006).
23. M. Kobayashi and K. Miyoshi, *Appl. Catal. B Environ.*, **72**, 253 (2007).
24. J. H. Bae, C. K. Lee, and J. R. Sohn, *Appl. Chem.*, **2**, 969 (1998).