

담체에 따른 Pt 촉매의 NOx, soot 동시 반응특성과 열충격에 관한 연구

김성수 · 박광희 · 배세현** · 홍성창*[†]

경기대학교대학원 환경에너지시스템공학과, *경기대학교 환경에너지시스템공학과, **(주)센텍
(2009년 5월 27일 접수, 2009년 6월 26일 채택)

A Study of Simultaneous Reaction for NOx, Soot and Thermal Shock according to Pt Catalyst's Supports

Sung Su Kim, Kwang Hee Park, Se Hyun Bae**, and Sung Chang Hong*[†]

Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Gyeonggi-do 442-760, Korea

*Department of Environmental Energy Systems Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do 442-760, Korea

**Scentec, Gyeonggi-do 435-824, Korea

(Received May 27, 2009; accepted June 26, 2009)

TiO₂, Al₂O₃를 담체로 한 Pt계 촉매에서 NOx, soot의 동시 제거 반응과 촉매의 열충격에 대한 연구를 수행하였다. 실험은 NOx와 soot의 반응을 독립 또는 동시에 반응시킨 조건으로 수행하였으며 그 결과 담체의 종류 및 상에 따라서 서로 상이한 NOx 제거능력과 soot 산화력을 나타내었고, soot의 산화시작온도의 결정은 NOx 제거능력과 상관관계가 있었다. NOx, soot의 동시 반응 시에는 생성된 NO₂에 의하여 soot 산화시작온도가 저온으로 이동하였다. 또한 열충격에 대한 NOx 제거율은 Pt/Al₂O₃ 촉매가 Pt/TiO₂ 촉매에 비하여 효율저하가 적게 일어났으며 soot 산화력은 활성점인 Pt의 소결현상에 의하여 촉매에 관계없이 모두 감소하였다.

In this work, thermal shock and simultaneous removal reaction for NOx, soot over Pt catalysts using TiO₂, Al₂O₃ as support were studied. The catalytic reaction test for NOx and soot were also performed independently and simultaneously, as a result, it showed different NOx removal efficiency and soot oxidation rate according to support and phase, and the onset temperature of soot oxidation has correlation to NOx removal efficiency for the catalyst. The onset temperature of soot oxidation shifted to lower temperature by generated NO₂ at the simultaneous reaction for NOx and soot. Also Pt/TiO₂ catalyst is more affected than Pt/Al₂O₃ on NOx removal efficiency caused by thermal shock while Pt sintering effect induced to reduce the performance on soot oxidation rate for all catalysts.

Keywords: Pt, soot, NOx, catalyst, thermal shock

1. 서 론

현대는 과거 산업성장 중심의 관점에서 벗어나 환경문제에 대한 인식이 높아지고 있는 시대이다. 지구 온난화, 오존층 파괴, 광화학 스모그, 산성비 등에 의한 대기환경문제는 국지적 문제가 아니라, 그 특성상 인접국가와 넓은 지역으로 확산되는 성질이 있어서 전 세계의 환경을 위협하고 있다.

이러한 대기오염에 가장 큰 영향을 끼치는 오염원으로서 자동차를 들 수 있다. 자동차를 포함한 이동원에 의한 질소산화물 발생량은 인간에 의하여 발생하는 질소산화물의 약 50%를 차지하고 있으며, 앞으로 자동차 증가와 더불어 더욱 증가할 전망이다[1]. 따라서 대기오염 문제를 해결하기 위하여 자동차 배출오염물을 제거하는 것이 절경이며, 이를 위한 노력이 진행되어 왔다. 하지만 이러한 노력들은 대부분

이 휘발유 자동차에 한정된 것이었고, 연비, 연료의 저가 등으로 인하여 증가한 경유 자동차의 배출오염물도 처리할 필요성이 대두되었다.

경유자동차에서 배출되는 오염물질로서는 CO, HC, NOx 및 PM (SOF, soot) 등을 들 수 있으나 가장 문제시되는 물질은 NOx과 soot이다. NOx는 알려진 바와 같이 Urea를 이용한 SCR 등 다양한 환원제를 이용한 SCR 기술이 주류를 이루고 있고[2], soot도 다양한 금속산화물 등을 이용하여 처리하는 기술들이 보고되고 있다[1,3-5]. 이러한 NOx와 soot는 trade off 관계에 있어 연소과정에서의 처리가 어려우므로 각각의 공정들이 더해져 복잡한 공정으로 후처리 되고 있는 실정이다. 따라서 단일공정으로 NOx와 soot를 동시에 제거할 수 있는 기술이 필요하게 되었고, 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[6-10]. Xiaosheng 등[11]은 NOx, soot의 동시저감을 위한 촉매를 제안하였고, Agus 등[12]은 가스조성에 따라 산화온도가 이동할 수 있다고 하였다. 하지만 담체의 종류 및 상에 따른 NOx 및 soot의 제거반응에 대한 연구는 아직 부족한 실정이다. 특히 담체의 성상에 따른 NOx 및 soot의 독립적 반응특성과 그 반응적 특성이 NOx 및 soot가 동시에 존재할

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

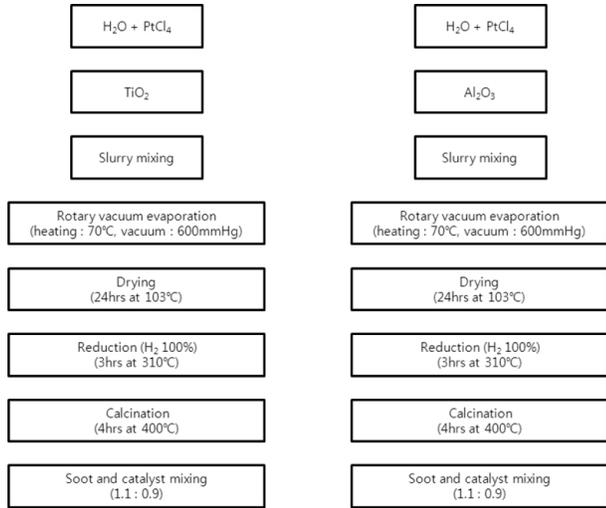


Figure 1. Flow diagram for the preparation of Pt/TiO₂, Al₂O₃ catalysts.

때에 미치는 의존적 반응특성에 대한 연구는 미미한 상태라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 성상이 다른 TiO₂ 및 Al₂O₃ 담체에 대하여 동일한 활성금속을 담지하여 NO_x와 soot의 각각의 반응특성과 활성, 그리고 동시에 두 물질이 존재할시 각 반응물이 반응특성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 자동차에 적용될 시 필수적으로 선행되어야 할 열 충격에 대해서도 조사하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에서 사용된 촉매는 일반적으로 산화촉매의 지지체로 널리 사용되는 TiO₂와 자동차 배가스 처리 촉매 지지체로 사용되는 Al₂O₃에 백금을 담지하여 제조되었다. 장보혁 등[13]에 의하면 다양한 알카리 토금속, 희토류 금속에 따라 열충격에 대한 내구성이 달라질 수 있고, Ce, Si, Ti, Zr 등 배가스 정화 증진 또는 안정의 효과가 있어 [14-17] 본 연구에서는 이러한 첨가물의 효과를 배제하기 위하여 Aldrich社에서 제조된 시약급 상별 TiO₂ 및 Al₂O₃를 모두 동일하게 제조하여 촉매로 사용하였다. Pt/X (TiO₂, Al₂O₃) 촉매를 제조하는 방법은 Figure 1에 나타내었다. 먼저 지지체에 대한 Pt의 함량을 원하는 조성비에 따라 계산하고, 계산된 양만큼의 Platinum chloride [PtCl₄; Aldrich Chemical Co.]를 60 °C로 가열된 증류수에 녹인다. 이때 용액은 밝은 오렌지 색을 띠며 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 추가건조를 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 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 수

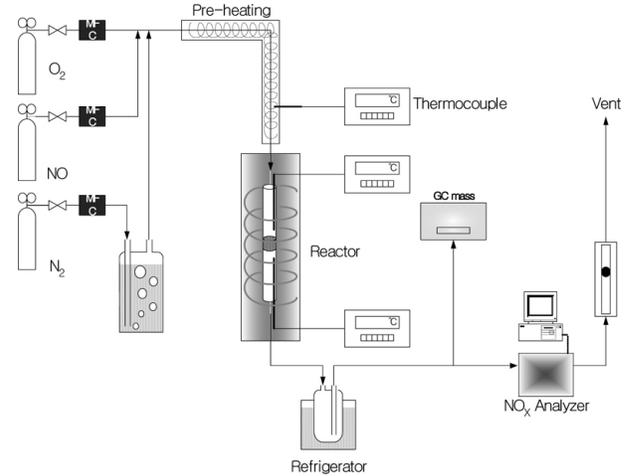


Figure 2. Schematic diagram of a fixed bed reaction system consisting of gas feeder, main reaction and analysis.

Table 1. Experimental Conditions on Reaction System

Temperature (°C)		130 ~ 600
Inlet gas conc. (N ₂ balance)	NO _x (ppm)	400
	O ₂ (%)	15
	H ₂ O (%)	8
Space velocity (h ⁻¹)		100000
Total flow (cc/min)		500

분이 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, 5890)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 NO의 존재시 촉매의 soot 산화실험을 실시하였다.

NO 및 soot 산화실험 변수는 Table 1에 정리하였고, 실험순서는 촉매 일정량(S.V. 100000 h⁻¹)을 반응기 내로 충전하고, 15% O₂/N₂ 가스를 반응기 내로 주입하여 120 °C에서 30 min 간 유지하였다. 실험온도가 정상상태에 도달하면 일정량의 모사가스를 반응기내로 주입한 후 생성물의 농도가 일정해질 때까지 반응실험을 지속시켜 이때의 농도를 기록하고, 그 후 반응기 온도를 1 °C/min의 속도로 승온하며 연속적으로 생성물의 농도를 측정하였다. soot 산화 실험은 Teraoka 등 [1,18]이 수행한 것과 같이 촉매와 soot를 막자사발을 이용하여 물리적으로 혼합한 후 충전하여 실험을 수행하였다.

2.3. 촉매의 특성분석

본 연구에 사용된 소재의 물리·화학적 특성은 XRD (X-ray Di-

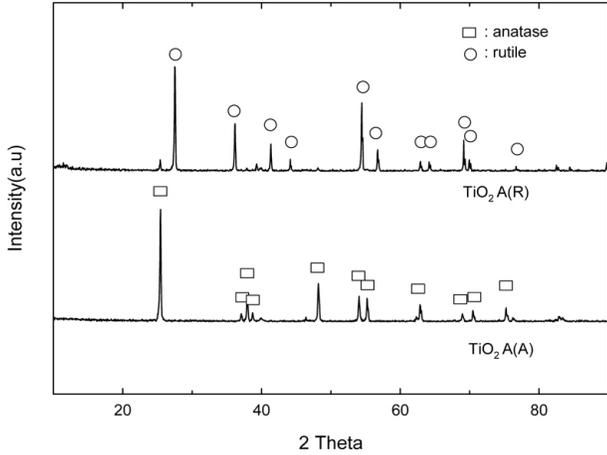


Figure 3. X-ray diffractogram of TiO₂.

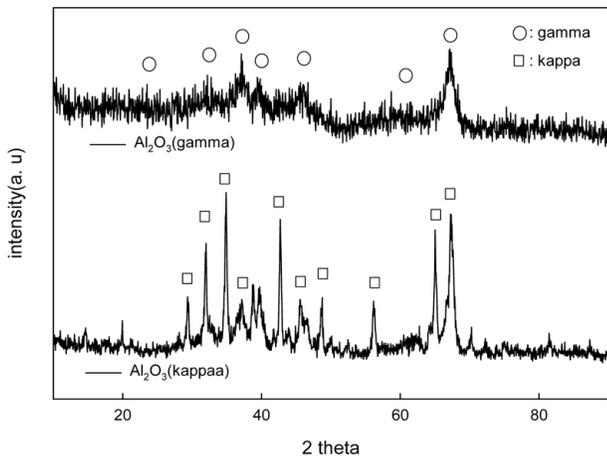


Figure 4. X-ray diffractogram of Al₂O₃.

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

Titania	anatase : rutile (% : %)	BET area (m ² /g)	particle size (nm)
TiO ₂ A (anatase)	98 : 2	13	54
TiO ₂ A (rutile)	4 : 96	4	55
Alumina	phase	BET area (m ² /g)	particle size (nm)
γ-Al ₂ O ₃	gamma	150	24
κ-Al ₂ O ₃	kappa	90.4	22

fraction), BET (Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적 분석 등을 통하여 분석하였다. Figures 3, 4에서 나타난 것과 같이 TiO₂의 경우 완전한 anatase, rutile로 구분이 되며, Al₂O₃의 경우에도 전형적인 gamma와 kappa의 peak을 나타내고 있다. 또한 각 담체의 물리적 특성을 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 NOx에 대한 반응 특성

TiO₂는 시약급인 Aldrich社의 anatase, rutile TiO₂를 이용하였고,

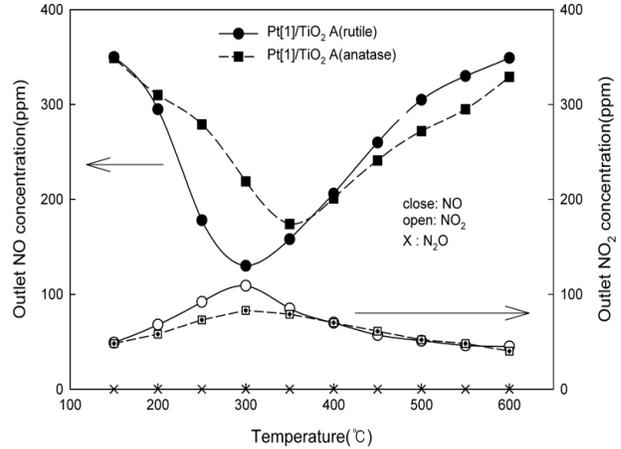


Figure 5. The effect of phase on NOx removal efficiency over Pt/TiO₂ catalysts (Inlet gas : NO ; 350 ppm, NO₂ ; 50 ppm, O₂ ; 15%, H₂O ; 8%, S.V = 100000 h⁻¹).

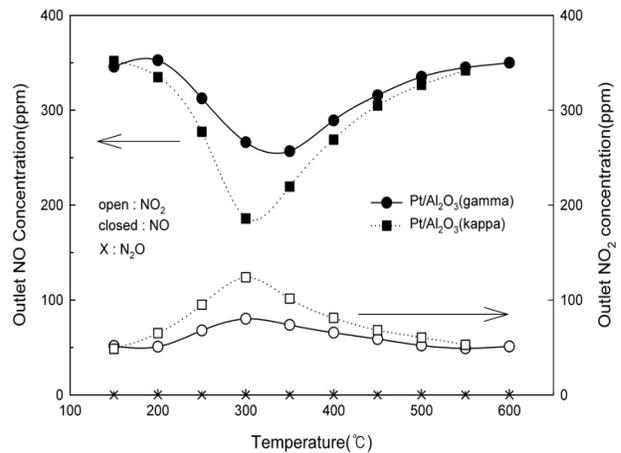


Figure 6. The effect of phase on NOx removal efficiency over Pt/Al₂O₃ catalysts (Inlet gas : NO ; 350 ppm, NO₂ ; 50 ppm, O₂ ; 15%, H₂O ; 8%, S.V = 100000 h⁻¹).

Al₂O₃는 시약급인 gamma, kappa phase를 사용하여 동일한 양의 Pt를 담지한 후 얻어진 촉매의 NOx 환원능력을 조사하였다. 실험은 산소가 15 vol%로서 NO가 NO₂로 산화하기 쉬운 조건에서 수행되었으며 자동차 배가스에서 필히 발생하는 수분 또한 고려하였다. Figures 5, 6에서 알 수 있듯이 제조된 모든 촉매의 경우 약 300 °C 부근에서 NO가 가장 감소하고 NO₂는 가장 증가하는 거동을 보이고 있다. 이는 촉매상에서 NO가 NO₂로 전환되었음을 나타내는 것이라 판단할 수 있다. 한편 배출 NO, NO₂의 경우 생성된 NO₂를 감안 하더라도 주입 NO 농도보다 다소 감소한 것을 알 수 있는데, 이는 환원제 없이 NO가 제거되는 NO decomposition 반응에 의한 것으로 판단되며, 촉매상의 Pt site에 NO가 흡착하여 N₂로 해리·탈착하는 반응을 보고한 Fritz, Burch 등에 의해 설명될 수 있다[19,20]. 한편 담체의 상, 종류에 따라 각각 촉매의 반응활성이 상이함을 확인할 수 있다.

한편 백금계 촉매의 NOx 산화·환원 반응에서 생성될 수 있는 N₂O에 대하여 조사하기 위하여 SIMENS社의 NDIR 방식 N₂O 분석기를 이용하여 전체 반응온도 영역에서 N₂O의 생성여부를 추적하였다. 하지만 모든 촉매에 대하여 생성된 N₂O는 1 ppm 미만으로 조사되어 N₂O의 생성은 미미함을 알 수 있다.

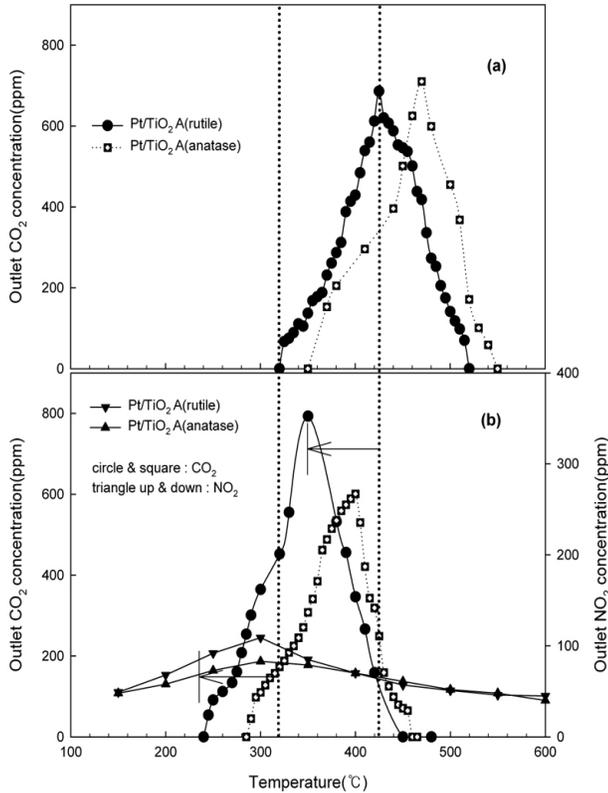


Figure 7. The effect of NOx on soot removal efficiency over Pt/TiO₂ catalysts. (a) only soot, (b) soot with NOx (Inlet gas : NO ; 350 ppm, NO₂ ; 50 ppm, O₂ ; 15%, H₂O ; 8%, S.V = 100000 h⁻¹).

3.2. 촉매의 soot에 대한 반응 특성

Pt/TiO₂계 촉매의 soot 산화력을 조사하기 위하여 촉매와 soot를 1.1 : 0.9의 볼륨비로 혼합하여 실험을 실시하였다. 촉매와 soot의 볼륨비는 soot의 양이 너무 적을 경우 산화되는 CO₂를 검출하기 어려운 문제점이 있어 적정량(1.1 : 0.9)을 도출한 것이다. Figures 7(a), 8(a)에서 나타난 것과 같이 촉매의 단독적인 soot 산화력은 각각의 담체에 대하여 NO의 환원력과 동일한 경향을 보이는 것이 특징이다. Table 3에 각 촉매에 대한 soot의 산화시작 온도, 최고치 온도를 각각 나타내었다.

상기에서 나타난 결과와 같이 TiO₂를 담체로 한 촉매들의 경우 TiO₂ A (rutile)를 이용한 촉매가 TiO₂ A (anatase)를 이용한 촉매보다 우수한 산화력을 나타내었다. 또한 Al₂O₃를 담체로 한 촉매들의 경우에는 kappa phase가 gamma phase 보다 우수함을 확인하였다.

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. Figures 7(b), 8(b)에 실험결과를 나타내었다. 모든 촉매의 soot 산화온도가 저온으로 이동되는 것을 나타내고 있으며, NOx 단독 제거실험 결과의 NO₂ 생성량이 촉매의 산화 시작 온도에 결정적 영향을 미칠 수 있음을 나타내었다. 이는 NO 산화반응에 의하여 생성된 NO₂가 산화제로 작용하여 soot가 산화되는 거동이라 할 수 있으며 상기의 NO₂ 생성량 결과와 일치함을 시사한다고 할 수 있다.

이러한 결과는 Figures 9, 10을 통해서도 나타나는데, 활성점인 Pt의 증감은 soot의 산화온도영역 이동에 영향을 미치지 못하지만 주입

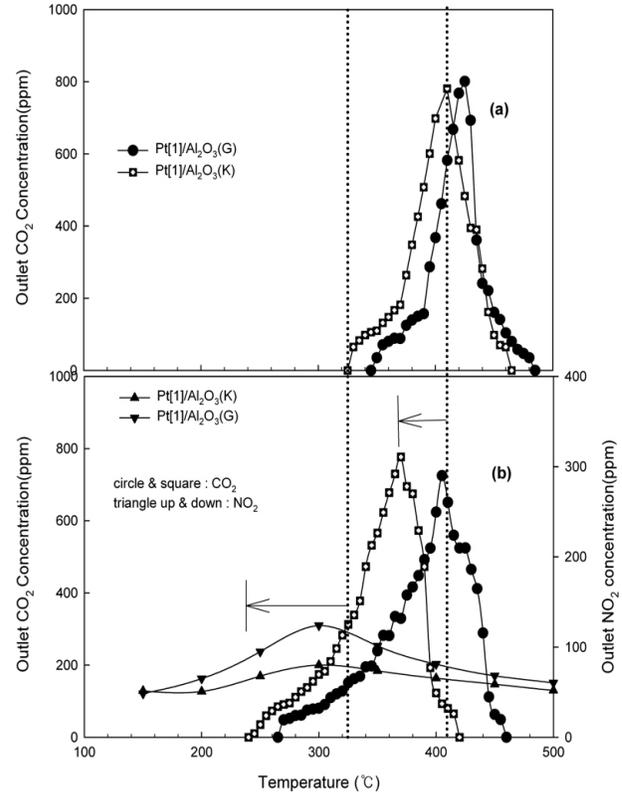


Figure 8. The effect of NOx on soot removal efficiency over Pt/Al₂O₃ catalysts. (a) only soot, (b) soot with NOx (Inlet gas : NO ; 350 ppm, NO₂ ; 50 ppm, O₂ ; 15%, H₂O ; 8%, S.V = 100000 h⁻¹).

Table 3. Onset & Peak Temperature for Soot Oxidation over Pt-catalysts

	Onset temp. (°C)	Peak temp. (°C)
Pt[1]/TiO ₂ A (rutile)	325	425
Pt[1]/TiO ₂ A (anatase)	345	470
Pt[1]/Al ₂ O ₃ (gamma)	345	425
Pt[1]/Al ₂ O ₃ (kappa)	325	410

NOx 즉, 산화제로 사용되는 NO₂의 증감은 soot 산화온도영역을 결정 지을 수 있다. 따라서 soot의 산화 시작 온도영역은 활성점인 Pt의 양에 관계없이 생성되는 NO₂에 의해서 결정된다고 할 수 있다.

3.3. 열적 안정성에 대한 영향

촉매가 설치되는 자동차 후단에서의 온도는 차량의 상태, 운행 모드 등에 의하여 상온~1100 °C까지 다양하게 형성된다. 이러한 급격한 온도의 변화는 후단의 촉매에 활성금속 즉, 귀금속 및 담체에 서로 반응하여 spinel을 형성하거나 담체의 상변화, 귀금속 자체의 소결현상이 발생할 수 있다[13]. 따라서 이러한 열에 대한 영향 조사가 필수적이다. 본 연구에 사용된 담체에 따른 촉매의 열적 효과를 시험하기 위하여 TiO₂ A (anatase)와 Al₂O₃ (gamma)계 촉매에 대하여 900 °C에서 10 h 동안 전처리 후 soot 산화실험을 수행하여 Figures 11, 13에 나타내었다. 상기의 실험과 마찬가지로 부피비로 0.9 : 1.1로 혼합하였다. 실험결과 열처리된 Pt/TiO₂ 촉매의 NOx 제거효율은 최고 활성온도 영역이 고온으로 이동되며, 활성이 감소하는 거동을 나타내었지만 Al₂O₃계 촉매에서는 TiO₂계 촉매와는 달리 NOx 제거효율이 크게 감

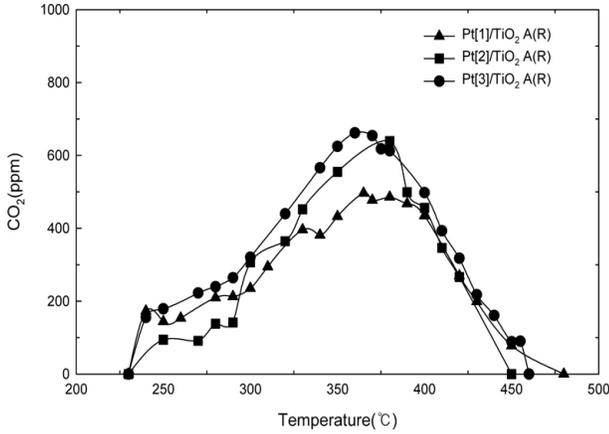


Figure 9. The effect of Pt loadings on soot removal efficiency over Pt/TiO₂ catalyst (Inlet gas : NO ; 350 ppm, NO₂ ; 50 ppm, O₂ ; 15%, H₂O ; 8%, S.V. = 100000 h⁻¹).

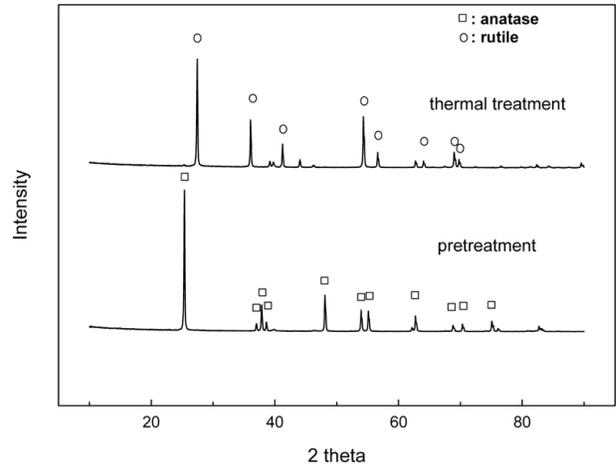


Figure 12. X-ray diffractogram of Pt/TiO₂ with thermal shock.

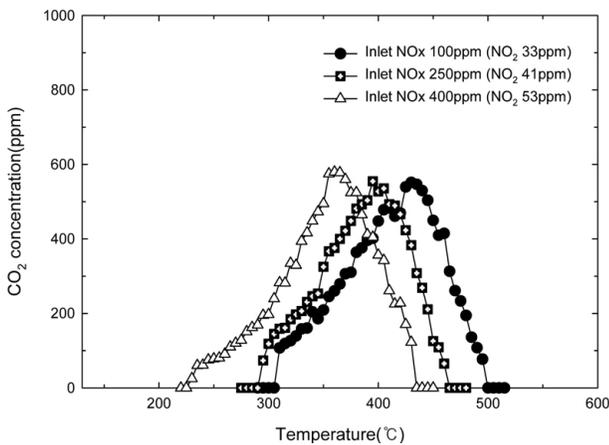


Figure 10. The effect of inlet NOx on soot removal efficiency over Pt/TiO₂ catalysts (Inlet gas : NO ; 12, 31, 50 ppm O₂ ; 15%, H₂O ; 8%, S.V. = 100000 h⁻¹).

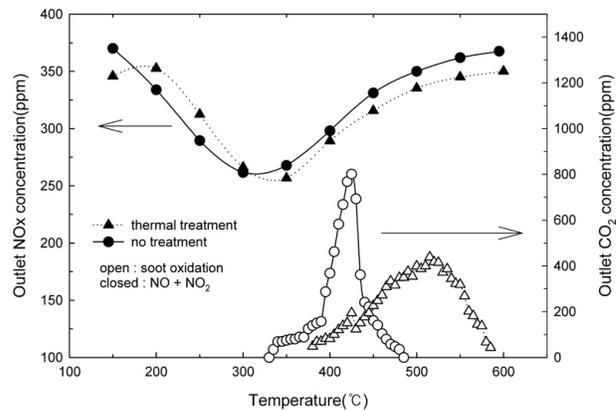


Figure 13. The effect of thermal shock on NOx conversion and soot oxidation over Pt/Al₂O₃ (Inlet gas : NO ; 350 ppm, NO₂ ; 50 ppm, O₂ ; 15%, H₂O ; 8%, S.V. = 100000 h⁻¹).

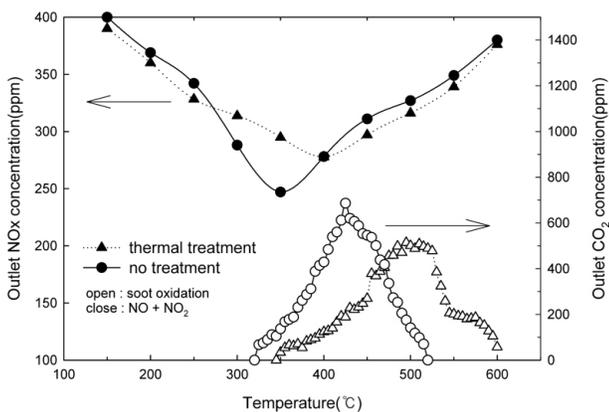


Figure 11. The effect of thermal shock on NOx conversion and soot oxidation over Pt/TiO₂ (Inlet gas : NO ; 350 ppm, NO₂ ; 50 ppm, O₂ ; 15%, H₂O ; 8%, S.V. = 100000 h⁻¹).

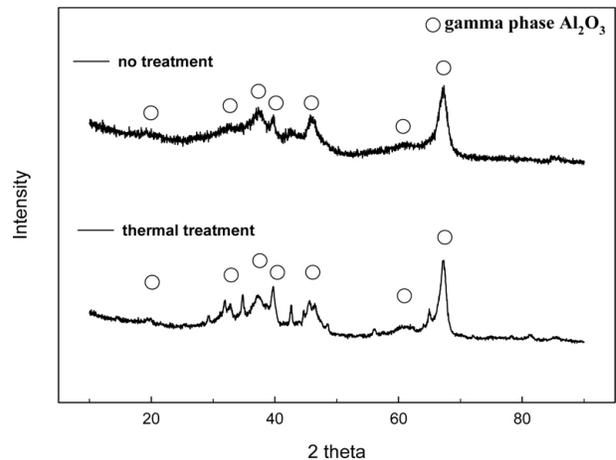


Figure 14. X-ray diffractogram of Pt/Al₂O₃ with thermal shock.

소하지 않고 온도 영역의 이동만 미미하게 일어나는 것을 알 수 있다. 이는 Figures 12, 14에서 나타난 것과 같이 담체의 상전이 여부와 관련지어 볼 수 있는데, TiO₂의 경우 열충격 이후 anatase phase에서

rutile phase로 완전한 상전이가 일어나면서 NOx 제거효율이 감소한 것으로 판단할 수 있고 Al₂O₃계 촉매의 경우에는 gamma phase에서 alpha phase로의 상전이가 미미하여 NOx 제거효율의 감소가 적었던 것으로 판단된다.

soot 산화반응에 있어서는 담체의 상전이 여부와 관계없이 시작 및

Table 4. BET Analysis for Pt Catalysts according to Sintering Effects

	No treatment	Heat treatment
Pt[1]/TiO ₂ A (anatase)	9.6736	5.1304
Pt[1]/Al ₂ O ₃ (gamma)	97.6	53.3

최고치 온도가 모두 고온으로 이동하였는데 이는 Table 4에서 나타난 결과와 같이 Pt의 소결현상에 의해 촉매의 비표면적이 감소하여 나타난 결과라 할 수 있다. 또한 이러한 결과는 Hu 등[21]이 보고하였던 결과와 잘 일치한다고 할 수 있다.

4. 결 론

Pt/TiO₂, Al₂O₃계 촉매의 NO_x 반응특성 및 soot 산화반응, 두 물질이 동시에 존재할 때의 반응적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 종류 및 상에 따른 담체에 동일한 Pt를 담지하여 준비한 촉매는 서로 상이한 NO_x 제거효율 및 soot 산화 시작온도를 나타내며, 또한 산화 시작온도는 촉매의 NO_x 제거능력에 의해 결정된다.

2) soot 산화 시작 온도 및 peak 온도는 촉매에 의해 산화된 NO₂가 공존할 때 촉매에 관계없이 모두 저온으로 이동할 수 있으며, 이동하는 정도는 활성점인 Pt의 양에 관계없이 생성된 NO₂에 의하여 결정된다.

3) Pt/TiO₂ 촉매가 Pt/Al₂O₃계 촉매보다 열 충격에 의한 NO_x 제거효율 저하가 더 크게 발생하며, soot 산화능력에 있어서는 담체에 관계없이 모두 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 또한 이러한 결과는 열충격에 의한 담체의 결정상의 변화 및 활성점인 Pt의 소결 현상에 기인한다.

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. K. S. Kang, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **8**, 26 (2005).
 3. R. J. Farrauto, K. E. Voss, and R. J. Heck, SAE 932720.
 4. R. Beckmann, W. Engeler, and E. Mueller, SAE 922330.
 5. J. S. Yang, S. S. Hong, K. J. Oh, K. M. Cho, B. G. Ryu, and D. W. Park, *Appl. Chem.*, **1**, 429 (1998).
 6. J. Oi-Uchisawa, S. Wang, T. Nanbaa, A. Ohi, and A. Obuchi, *Appl. Catal. B: Environ.*, **44**, 207 (2003).
 7. B. A. A. L. van Setten, J. Bremmer, S. J. Jelles, M. Makke, and J. A. Moulijn, *Catal. Today*, **53**, 613 (1999).
 8. S. Biamino, P. Fino, D. Fino, N. Russo, and C. Badini, *Appl. Catal. B: Environ.*, **61**, 297 (2005).
 9. A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, and J. A. Moulijn, *Catal. Lett.*, **99**, 203 (2005).
 10. A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, and J. A. Moulijn, *J. Catal.*, **230**, 237 (2005).
 11. X. Peng, H. Lin, W. Shangguan, and Z. Huang, *Catal. Commun.*, **8**, 157 (2007).
 12. A. Setiabudi, B. Setten, M. Makkee, and J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.*, **35**, 159 (2002).
 13. B. H. Jang, C. H. Kim, Y. S. Oh, S. D. Kim, and J. E. Yie, *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 131 (2001).
 14. W. M. Lim, Master's thesis, Kyung Hee University, Seoul, Korea (2009).
 15. A. Trovarelli, C. Leitenburg, and G. Dolcetti, *Chemtech.*, June, 32 (1997).
 16. I. Tan, M. Yamamoto, K. Yamada, and H. Tanaka, SAE 1999-01-1076 (1999).
 17. H. Tanaka and M. Yamamoto, SAE 960794 (1996).
 18. Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa, and W. F. Shangguan, *Appl. Catal. B Environ.*, **5**, 181 (1995).
 19. A. Fritz and V. Pitchon, *Appl. Catal. B: Environ.*, **13**, 1 (1997).
 20. R. Burch and P. J. Millington, *Catal. Today*, **26**, 185 (1995).
 21. Z. Hu, F. M. Allen, C. Z. Wan, R. M. Heck, J. J. Steger, R. E. Lakis, and C. E. Lynan, *J. Catal.*, **174**, 13 (1998).