

Ni, Ru-ZSM-5를 첨가한 NSR 촉매의 NOx 정화 특성

최 병 철¹⁾ · 이 춘 희²⁾ · 정 종 우¹⁾

전남대학교 기계시스템공학부¹⁾ · NGVI(주)²⁾

Characteristics of NOx Reduction on NSR(NOx Storage and Reduction) Catalyst Supported by Ni, Ru-ZSM-5 Additives

Byungchul Choi¹⁾ · Choonhee Lee²⁾ · Jongwoo Jeong¹⁾

¹⁾School of Mechanical Systems Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

²⁾NGVI, 300-14 Changchon-ri, Namsan-myeon, Chuncheon-si, Gangwon 200-911, Korea

(Received 5 January 2007 / Accepted 16 February 2007)

Abstract : In this study, we investigated the conversion performance of de-NOx catalyst for lean-burn natural gas engine. As a de-NOx catalyst, NOx storage reduction catalyst was composed of Pt, Pd and Rh with washcoat including Ba and Ni, Ru-ZSM-5. Ni, Ru-ZSM-5, which was regarded as a NOx direct decomposition catalyst, was made up of ion exchanged ZSM-5 by 5wt.% Ni or Ru. The performance of de-NOx catalyst was evaluated by NOx storage capacity and catalytic reduction in air/fuel, $\lambda=1.6$. The catalytic reaction was also observed when the added fuel was supplied to fuel rich atmosphere by fuel spike period of 5 seconds. The NOx conversion of the catalysts with Ni-ZSM-5 or Ru-ZSM-5 was mainly caused by the effect of NOx adsorption of Ba rather than the catalytic reduction of Ni, Ru-ZSM-5. Ni, Ru-ZSM-5 catalysts can not use for the NSR catalyst because they have quick process in thermal deactivation.

Key words : Catalyst (촉매), Natural gas vehicle(천연가스자동차), Lean-burn(희박연소), NOx storage and reduction catalyst(NOx 흡장환원촉매), Ba(바륨), ZSM-5(제올라이트), Ion exchange(이온교환)

1. 서론

린번 천연가스엔진의 경우, 기존의 삼원촉매(TWC)를 사용하기 어렵기 때문에 새로운 산화촉매 및 NOx 환원촉매 개발이 필요하다.^{1,2)} NOx 흡장촉매는 린번 천연가스 엔진과 같은 희박공연비 조건에서 NOx를 효과적으로 저감할 수 있는 방법으로 주목받고 있다. 흡장환원형 촉매는 희박공연비 조건에서 NOx를 흡착시켰다가 짧은 시간동안 연료 과잉 공연비 조건을 형성하여 NOx를 탈리시킴과 동시에 과농/이론 공연비 분위기에서 주위 환원제와 반응하여 정화시키는 촉매이다. 그리고 천연가

스 연료에는 황 성분이 거의 포함되어 있지 않기 때문에 NOx 흡장촉매의 NOx 정화율을 가장 심각하게 떨어뜨리는 황 피독 문제를 근본적으로 피할 수 있고, 탄화수소계열인 메탄을 환원제로 사용할 수 있다.³⁾ 그러나 린번 천연가스 자동차 전용촉매로서 NOx 흡장촉매는 메탄에 대한 저온활성 향상이 필요하다.

NOx 흡장 환원형 촉매의 구성은 기존의 TWC를 기초로 하고 있다. 안정제(stabilizer) 및 증진제(promoter)로 사용되는 바륨(Ba)을 다량 함유하여 엔진이 희박공연비 조건에서 운전될 때 NOx를 Ba에 흡장하였다가 연료과잉 공연비로 전환하여 흡장되어 있던 NOx를 탈리시키며 주위에 형성된 과농/

*Corresponding author, E-mail: bcchoi@chonnam.ac.kr

이론 공연비분위기에서 반응하여 NO_x 환원이 일어나는 현상을 이용한 촉매이다. TWC와 다른 점은 희박공연비 상태에서 NO_x를 흡장할 수 있는 물질인 Ba이 높은 비율로 포함되어 있는 것이다. Ba과 함께 매우 우수한 산화촉매인 Pt는 NO_x의 흡장과 환원에 필수적이다. 그리고 촉매의 표면적을 증가시킬 뿐만 아니라 촉매작용을 상승시키는 Al₂O₃와 같이 사용되어 이 촉매를 Pt/BaO/Al₂O₃로 표현하기도 한다.^{4,7)} Ba뿐만 아니라 알칼리 금속과 알칼리 토금속 계열의 물질 상당수가 NO_x를 흡장할 수 있는 성질을 가지고 있다.

산소 과잉분위기에서 NO_x을 N₂와 O₂로 분해시킬 수 있는 촉매를 직접분해형 NO_x 저감촉매라고 하는데, 이 촉매는 환원제를 필요로 하지 않는다. NO 분자는 열역학적으로 불안정한 상태이기 때문에 이론적으로는 생성되자마자 산소분자와 질소분자로 분해되어야 하지만, 반응에 필요한 활성화에너지가 높아 분해가 어렵다. 즉 NO_x가 분해되기 위해서는 고온형성이 필요하다. 공존산소가 있을 경우 NO_x의 분해반응은 더욱 어렵다. 직접분해형 NO_x 촉매로 제올라이트를 이용한 Cu-ZSM-5와 LaSrCoO₃, LaSrCoFe 등과 같은 촉매가 연구되었다.⁸⁾ 특히 M₂/nAl₂O₃·xSiO₂yH₂O의 일반적인 분자구조를 가지고 있는 제올라이트는 전체적으로 음전하를 나타내며, 구성원소인 Si와 Al의 일부 또는 전부를 Ga, P, Ge, Fe, Ti, Zn, 그리고 Ru, Ni 등의 다양한 금속들과 이온 교환하여 합성 제올라이트 촉매가 가능하다.

제올라이트는 넓은 표면적과 고유의 산특성을 가지고 있어 물질의 흡착 및 양이온 교환능력이 우수하다. 규소원자는 산소원자를 다리로 하여 다른 규소원자나 알루미늄 원자와 결합되어 있는데, 알루미늄 원자가 주위에 몇 개가 있는가에 따라 규소원자의 화학적 이동(chemical shift)이 달라진다. 고체산으로서 제올라이트의 가장 큰 특징은 양이온의 종류나 교환 정도에 따라 산성도가 달라지며, 이를 이용하여 제올라이트의 산성도를 조절할 수 있다. 양이온이 달라졌을 때 산성도가 달라지는 현상은 양이온에 의한 유도효과와 세공 내 정전기장의 세기가 양이온에 따라 달라지기 때문이다. 분자체인

제올라이트 촉매의 반응성 및 선택성은 격자내의 Si와 Al간의 전하 불균형으로 생성되는 활성점에 의해 결정되는데, 격자구조 내 각 알루미늄 원자는 활성적인 산점을 나타낸다.

본 연구에서는 NO_x 흡장환원형 촉매에서의 NO_x 흡장과 동시에 NO_x 환원을 위해서 환원제의 선택성을 극대화한 Ni(& Ru)-ZSM-5 직접분해형 촉매를 적용하여, 산소과잉 분위기에서 NO_x의 흡장성과 NO_x의 환원반응을 통한 NO_x의 촉매반응 특성과 정확도를 파악하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 촉매의 제작

Tri-metal(Pt, Pd, Rh) 삼원촉매를 촉매를 기반으로 한 NO_x 흡장환원형 촉매에 제올라이트계의 직접분해형 촉매를 담지하였다.

흡장환원형 촉매는 삼원촉매의 귀금속 구성비를 바탕으로 귀금속 담지비와 전체 귀금속 담지량을 주요 설계인자로 설정하였고, NO_x 흡장물질인 Ba의 담지량도 설계인자로 설정하였다. 직접분해형 촉매는 산소과잉 조건에서도 NO_x 분해에 효과적인 니켈(Ni)과 루테튬(Ru)을 선정하여 제올라이트가 가지고 있는 특징을 바탕으로 제올라이트에 전이금속을 이온교환하여 흡장환원형 촉매에 조촉매로 담지하였다. 제올라이트 촉매는 Na-ZSM-5(Si/Al=15)를 출발물질로 하여 Ni와 Ru 담지량이 전체 제올라이트의 5wt%가 되도록 이온교환 하였다. Ni와 Ru 출발물질은 Ni(NO₃)₂·6H₂O와 RuCl₃·3H₂O를 사용하였다. 80°C 온도조건에서 Ni(Rh) 전구체(precursor)의 수용액에 Na-ZSM-5를 혼합하고 24시간(3시간) 동안 교반 후, 24시간 건조와 2시간 소성하였다. 제올라이트의 전이금속 이온교환은 2회 반복하였다.

위 촉매물질은 각 귀금속의 선택적 촉매반응과 내구성을 극대화하기 위하여 γ-Al₂O₃를 지지체로 하여 이중층 위시코팅 기법으로 600cpsi 셀 밀도의 코테라이트 벌집형 담체에 코팅·제작 하였다.

본 연구에서 설계 제작된 촉매의 구성은 Table 1에 나타내었다. Table 1에 표시된 숫자는 담체 단위 체적당 담지되는 워쉬코트 슬리지 내의 해당 성분 또는 용제의 중량(g/L)을 나타낸다.

Table 1 Specification of NOx storage catalysts

(unit : g/L)

Code	Bottom layer			Upper layer				
	Ba(OH) ₂	Pd	OSM	Ba(OH) ₂	Pt	Rh	M-ZSM-5	OSM
1Ni-Z	30	2.6	30	13.0	2.5	0.4	1.0(Ni)	15
3Ni-Z	30	2.6	30	13.0	2.5	0.4	3.0(Ni)	15
1Ru-Z	30	2.6	30	13.0	2.5	0.4	1.0(Ru)	15
3Ru-Z	30	2.6	30	13.0	2.5	0.4	3.0(Ru)	15
RefC	30	2.6	25	12.8	2.6	0.4	-	10

2.2 실험장치 및 방법

NOx의 흡장·환원반응과 직접분해반응을 위한 모델가스 촉매반응 실험장치는 선행연구에서와 동일하다.^{1,2)} 촉매의 입·출구에서 NOx의 농도변화는 화학발광(Chemiluminescent)법에 의해 NO와 NOx를 실시간 측정 가능한 NOx 분석기(Datastat, NOx Analyzer Model 501)를 사용하였다. 촉매의 반응가스 공급 장치는 연료 스파이크 타이머를 사용하여 공연비를 산소 과잉조건과 희박조건을 사이클로 1/100초까지 분할 제어할 수 있도록 하였다.

촉매반응 실험은 직경 20mm의 석영반응관 내부에 샘플 촉매를 삽입하여 400°C, 1L/min의 N₂가스 분위기에서 30분간 초기화(flush)시키고, 각각의 산소 과잉과 희박조건에서 NOx가 포화흡착이 유지되는 일정기간의 사이클을 반복한 후 반응실험을 수행하였다.

본 실험의 촉매반응 파라미터는 촉매 온도, 반응가스 공연비 그리고 연료과잉 스파이크 기간 등이다. 반응가스의 공연비는 산소(O₂)와 메탄(CH₄)의 농도변화를 통해서 조절하였다. 산소과잉 조건의 공연비는 λ=1.6 그리고 연료과잉 조건에서는 λ=0.7을 유지하였다. 연료과잉 스파이크 기간은 5초로 설정하였다.

반응가스는 NOx, HC(CH₄, C₃H₆, C₃H₈) 그리고 CO를 각각 1000ppm으로 구성하였다. 실험에 사용한 공연비 식은 다음과 같다.

$$\lambda = 1 + \frac{[O_2] + 5[NO] - 0.5[CO] - 2[CH_4]}{20}$$

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 흡장 촉매는 희박상태에서 유입되는 NO와 O₂가 결합하여 질산염화 된 후 촉매

의 표면에 흡장된다. 흡장된 질산염은 연료과잉 분위기에서 촉매로부터 탈리되어 HC, CO, H₂와 반응한 후 CO₂, H₂O, N₂로 분해되어 배출된다.⁸⁾

흡착을 일으키는 힘은 반데르발스 힘(Van der Waals force)에 의한 분자간 응집력과, 흡착제와 흡착된 물질 사이에 이루어진 화학결합에 기인한다.⁹⁾

3.1 Fresh 촉매의 NOx 흡장

Fig. 1은 M-ZSM-5를 담지한 흡장·환원형 촉매의 온도 변화에 따른 NOx 흡장 거동을 나타내고 있다. 촉매의 NOx 환원반응이 활발한 일정온도 이상의 연료과잉 조건을 유지한 후, 산소과잉 조건의 공연비 전환 시점에서부터 시간에 따른 NOx의 농도변화를 측정하였다. 각 촉매에서 NOx의 농도변화는 산소과잉 조건 초기에 반응가스의 공연비 변화의 과도기를 거쳐 촉매표면에 NOx의 흡장을 나타내는 전형적인 S자 형태의 농도변화를 보이고 있다. 각 촉매에서 촉매 온도가 증가할수록 포화농도는 증가하고 포화도달 시간은 감소하였다. 포화도달 시간의 증가와 농도가 감소하는 것은 촉매 표면에서 단위시간당 흡착되는 NOx의 양이 증가하는 것을 의미한다. Fig. 1의 결과는 포화도달 시간의 감소에 기인하여 촉매 온도의 증가에 따라서 단위 시간당 흡장 이외의 NOx 평균 배출량은 증가하였다.

NOx 포화농도가 높은 것은 희박 상태에서 직접분해형 촉매의 자체 산화, 환원 반응량이 적은 것을 의미한다. 또한 단위시간당 평균 NOx 배출량이 높은 것은 주로 흡장·환원형 촉매 표면에 흡착·흡장되어 누적되는 양이 많은 것을 의미한다. 본 연구에서 사용한 Ni-ZSM5와 Ru-ZSM-5를 담지한 촉매는 온도가 증가할수록 흡장량과 직접적인 산화와 환원 반응이 감소하였다.

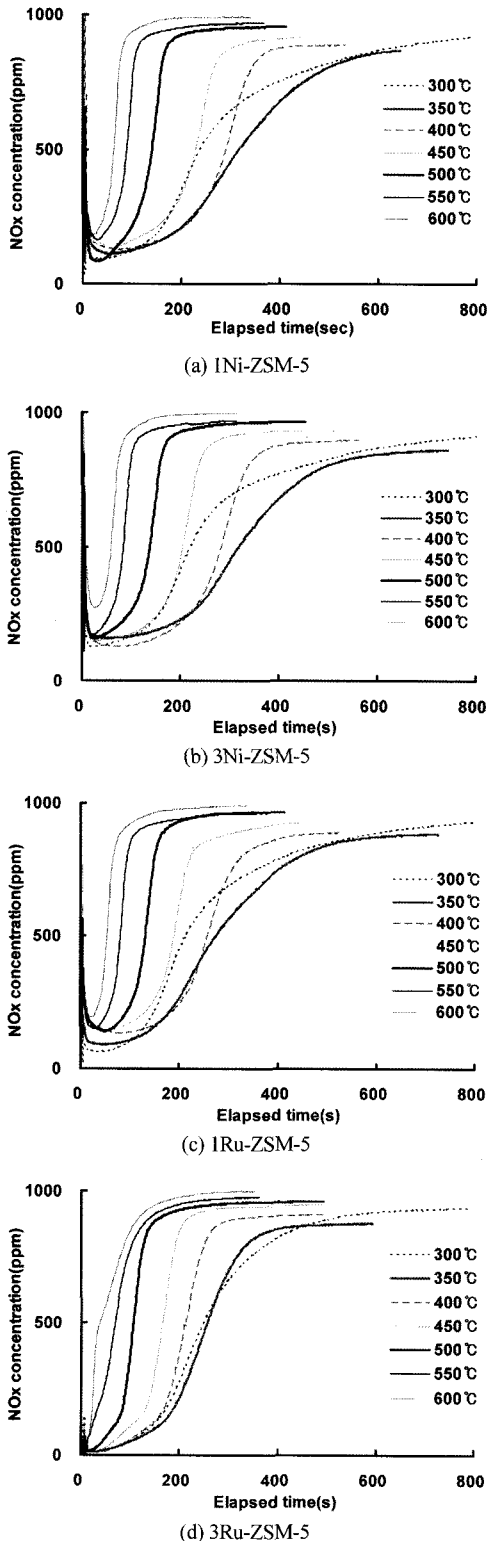


Fig. 1 NOx variation of the fresh catalysts

Ni-ZSM-5 담지 촉매에서 Ni 1g/L와 3g/L의 담지량에 의한 NOx 흡장량의 차이는 측정 오차범위에서 유사하였다. 따라서 Ni의 담지량에 따른 NOx 흡장량의 차이는 없는 것으로 판단할 수 있다. 또한 Ru-ZSM-5 담지촉매는 1g/L Ru 촉매가 3g/L의 경우보다 오히려 근사치 범위에서 증가하였다. Ni와 Ru-ZSM-5 담지촉매에서 NOx 흡장량은 Ni 담지 촉매가 Ru 담지의 경우보다 350-450°C 촉매온도 범위에서 우수한 NOx 흡장 특성을 나타내었다. 따라서 M-ZSM-5 담지 촉매에서 NOx의 흡장 거동은 400°C 이하의 촉매온도에서는 전체 NOx 배출특성에 촉매의 NOx 흡장성이 지배적인 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

Ni와 Ru 이온교환 제올라이트의 담지량을 달리 한 NOx 흡장촉매에서 연료과잉 스파이크 기간의 변화에 따른 NOx 농도변화를 Fig. 2에 나타내었다. 촉매온도 450°C의 경우 NOx 흡장량이 비교적 많았던 1Ni-ZSM-5 촉매가 높은 농도의 NOx를 배출하여 3Ru-ZSM-5 촉매보다 낮은 정확율을 나타내었다. 또한 3g/L의 Ni-ZSM-5 촉매는 1g/L의 경우보다 더 낮은 정확율을 나타내었다. 450°C 이전의 촉매온도에서는 NOx 농도변화가 거의 유사하였다.

산소과잉 분위기에서 NOx 흡장물질인 Ba는 NOx의 흡장과 탈리 주기가 긴 반면 제올라이트는 Ba보다 짧은 흡·탈리 주기를 갖는 것으로 판단할 수 있다. 즉 제올라이트의 단위시간 당 NOx 흡착율은 더 높은 것으로 생각된다. 이것은 제올라이트가 많이 담지될수록 농도변화 곡선이 Ref-C 촉매보다 더 낮게 형성된 결과와 연관지어 볼 수 있다. 특히 450°C

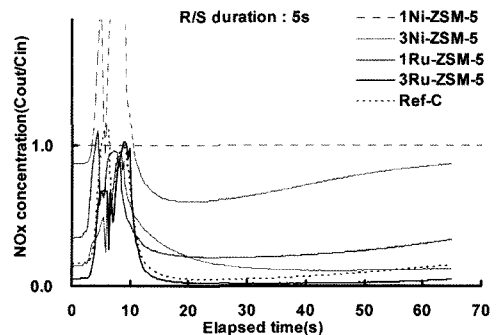


Fig. 2 NOx variations of M-ZSM-5 catalysts on a fuel supplied cycle at 450°C

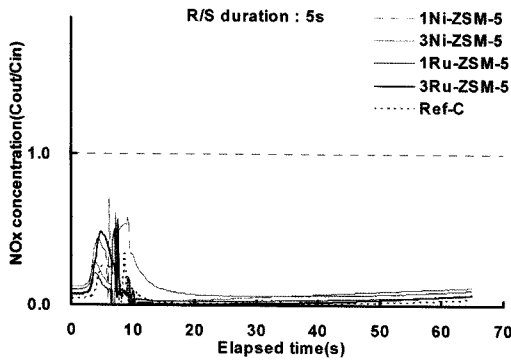


Fig. 3 NO_x variations of M-ZSM-5 catalysts on a fuel supplied cycle at 500°C

의 촉매온도에서는 M-ZSM-5 담지 촉매들의 결과들로부터 이론공연비 분위기에서의 NO_x 환원반응보다는 산소과잉 분위기에서의 NO_x 흡장이 NO_x 정화율에 지배적인 영향을 미친 것으로 판단한다.

Fig. 3은 촉매온도 500°C에서 연료과잉 스파이크에 따른 NO_x의 흡·탈리와 환원반응 거동을 나타내고 있다.

촉매온도 500°C에서 NO_x의 농도변화는 산소과잉 분위기에서 5초의 연료과잉 스파이크 개시와 함께 전 사이클의 산소과잉 분위기에서 흡장된 NO_x의 탈리가 450°C의 경우(Fig. 2)보다 낮게 나타나고, 이후 NO_x 배출농도는 450°C의 경우보다 상당량 감소되었다. 이 결과로부터 촉매온도 500°C에서 NO_x 흡장환원촉매의 NO_x 흡장과 함께 직접분해 반응이 NO_x의 정화율에 지배적인 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 500°C 이후 촉매온도에서는 흡장된 NO_x 탈리의 현격한 증가와 점진적인 흡장량의 감소를 나타내었다. 따라서 연구에 사용된 Ni(Ru)-ZSM-5 담지 NO_x 흡장환원형 촉매의 최적 반응 온도조건은 500°C로 판단하였다.

또한, Ni의 경우보다 Ru-ZSM-5 담지 촉매가 다소 높은 정화율을 나타내었고, M-ZSM-5가 담지되지 않은 Ref-C 촉매의 경우가 높은 정화율을 나타내었다. M-ZSM-5는 Ba가 Ref-C 촉매보다 적게 담지되어 있어 NO_x 정화율에 불리할 수 있다.

Fig. 4는 위 결과 (Fig. 2-3)에서와 같이, 60초의 산소과잉 분위기 이후에 5초의 연료과잉 스파이크 기간을 갖는 사이클에서 온도변화에 따른 NO_x 정화율을 나타내었다. 일정 온도의 한 사이클 촉매반응

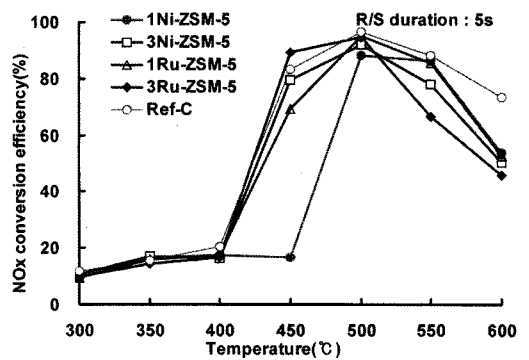


Fig. 4 NO_x conversion efficiency of the fresh M-ZSM-5 catalysts as a temperature

에서, 촉매 입구의 NO_x 공급량에 대해서 촉매 출구의 NO_x 흡장과 환원반응에 따른 NO_x 배출량으로 정화율을 정의하였다.

Fresh 상태의 M-ZSM-5 담지 촉매의 NO_x 정화율은(Fig. 4) 촉매온도 400°C에서 촉매활성을 개시하여 500°C에서 95%의 최고 정화율을 나타내고 있다. M-ZSM-5 촉매에서, Ni와 Ru의 담지량이 증가함에 따라서 NO_x 정화율이 증가하였고, 동일한 량의 전위금속이 담지된 경우는 Ru-ZSM-5 담지 촉매가 Ni-ZSM-5 담지 촉매보다 더 높은 NO_x 정화율을 나타내었다. 특히 Ru 3g/L가 담지된 3Ru-ZSM-5 촉매가 흡장환원형 촉매인 Ref-C 촉매와 500°C이전에서 유사한 성능을 나타내어 가장 우수한 정화율을 나타내었다.

3.2 촉매의 열화

Ni과 Ru이 이온교환된 제올라이트 촉매를 담지한 흡장환원형 촉매의 열화에 따른 NO_x 정화특성을 검토하였다. 촉매의 열화는 수분을 포함한 산화분위기에서 900°C의 고온에 4시간의 열화 모드를 갖는 실험실 열화 사이클에 의해서 2사이클 수행하였다.

Fig. 5와 6은 각각 촉매온도 450°C와 500°C에서 연료과잉 스파이크의 사이클에서 NO_x의 농도변화를 나타내고 있다. Fresh 촉매에서와는 M-ZSM-5 담지 촉매들의 NO_x 정화율은 현격한 감소를 나타내었고, Ru-ZSM-5 담지 열화촉매가 Ni 경우의 촉매보다 낮은 NO_x 정화율을 나타내고 있다.

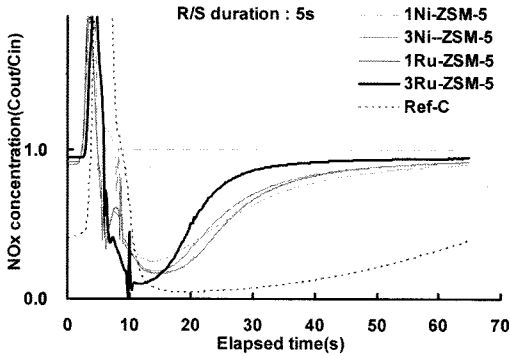


Fig. 5 NOx variations of aged M-ZSM-5 catalysts on a fuel supplied cycle at 450°C

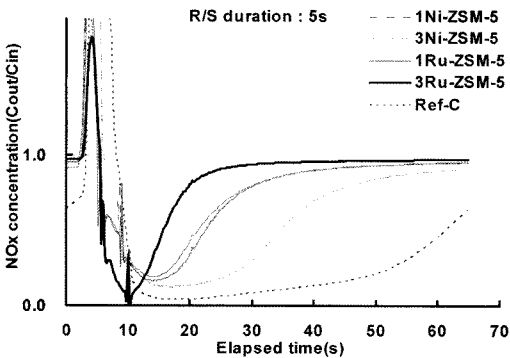


Fig. 6 NOx variations of aged M-ZSM-5 catalysts on a fuel supplied cycle at 500°C

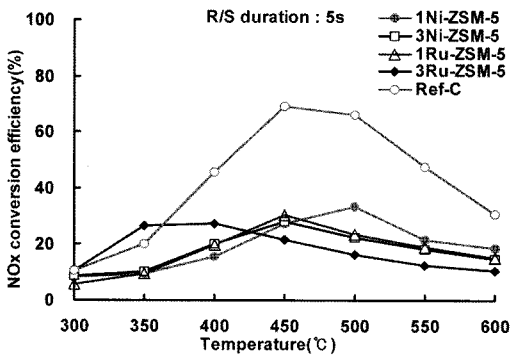


Fig. 7 NOx conversion efficiency of the fresh M-ZSM-5 catalysts as a temperature

Fig. 7의 열화된 M-ZSM-5 담지 촉매의 NOx 정화율은 흡장환원형 촉매 Ref-C 촉매와는 대조적으로 fresh 촉매의 경우보다 현격한 정화율의 감소를 보이고 있다. 특히 fresh 상태에서 가장 우수한 NOx 정화율을 보였던 3Ru-ZSM-5 담지 촉매는 열화 이후

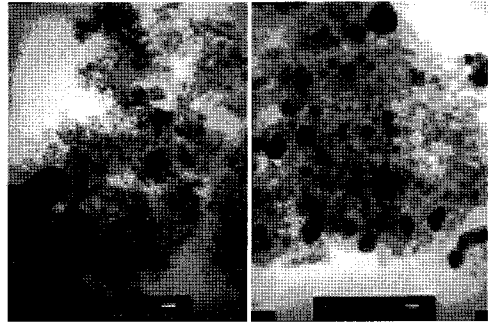


Fig. 8 TEM micrographs of the fresh (left) and aged 3Ru-ZSM-5 catalyst

에 가장 낮은 정화율을 나타내었고, Ru의 담지량이 더 많은 경우(Ru 3g/L)가 더 낮은 정화율을 보이고 있다. 따라서 M-ZSM-5 촉매의 경우는 본 연구에서 행한 촉매 열화에 대해서 전이금속 Ru가 Ni보다 내구성이 더 취약하고, Ru는 다른 촉매와의 상호작용과 함께 열화를 더욱 가속시키는 것으로 판단하였다.

촉매의 열화는 열적 열화가 주요 원인으로 금속의 응집과 소결에 의해 촉매 입자가 성장하여 활성 사이트의 감소로 열화가 진행되는 것을 SEM과 TEM 분석(Fig. 8)을 통해서 관찰할 수 있었다. 촉매 열화에 의해서 NOx의 흡장성과 환원 반응성이 현격히 저하되고, 특히 Ru의 담지량이 1g/L인 경우보다 3g/L인 3Ru-ZSM-5 촉매가 NOx 정화율의 현격한 감소를 보이고 있다. 열적 열화에 취약한 이온교환 전이금속이 Ba의 활성 사이트를 저지하여 열화가 가속되는 것으로 판단한다. 따라서 직접 NOx 분해형 촉매인 Ru, Ni-ZSM-5는 열적 열화에 취약하여 NSR 촉매로서 사용이 어렵다.

4. 결론

NOx 환원흡장형 촉매에 Ni와 Ru을 이온교환한 제올라이트 직접분해형 촉매를 담지하여, NOx 환원흡장 촉매의 NOx 정화성능을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ni-ZSM-5와 Ru-ZSM-5 제올라이트를 담지한 촉매에서 NOx 정화율은 직접분해형 제올라이트 촉매에서의 환원반응 특성 보다는 Ba가 첨가된 흡장환원형 촉매의 NOx 흡장특성에 주로 기인

하였다.

- 2) Ni-ZSM-5 담지 촉매보다 Ru-ZSM-5 촉매 3g/L가 담지 촉매가 550°C 이하 온도에서 NOx 흡장특성이 우수하여 높은 NOx 정화율을 나타내었다.
- 3) 촉매온도 500°C에서 M-ZSM-5 담지 촉매의 NOx의 흡장과 환원반응에 따른 NOx 정화율이 가장 우수하였다.
- 4) NSR 촉매에 담지된 직접 NOx 분해형 촉매인 Ru, Ni-ZSM-5는 열적 내구성의 향상이 요구된다.

후 기

이 연구는 2단계 BK21사업(지능형기계시스템사업단)의 일부지원으로 수행되었으며, 관계자 여러분께 감사드립니다.

References

- 1) B. C. Choi and P. S. Jung, "Improvement of λ -window Range of the Three-way Catalyst for Natural Gas Vehicles," Transactions of KSAE, Vol.8, No.1, pp.92-100, 2000.
- 2) B. C. Choi, S. S. Yoon and J. W. Jeong, "Conversion and Aging Characteristics of Oxidation Catalyst for Natural Gas Vehicle with Lean-burn System," Transactions of KSAE, Vol.11, No.2, pp.134-139, 2003.
- 3) B. C. Choi, W. N. Juhng and C. H. Lee, "Comparision of NOx Reduction Characteristics of NOx Storage Catalyst and TWC for Lean-burn Natural Gas Vehicles," Transactions of KSAE, Vol.12, No.5, pp.79-84, 2004.
- 4) S. Salasc, M. Skoglundh and E. Fridell, "A Comparison between Pt and Pd in NOx Storage Catalyst," App. Cat. B, Env., Vol.36, pp.145-160, 2002.
- 5) H. Y. Huang, R. Q. Long and R. T. Yang, "A Highly Sulfur Resistant Pt-Rh/TiO₂/Al₂O₃ Storage Catalyst for NOx Reduction under Lean-rich Cycles," App. Cat. B, Env., Vo.33, pp.127-136, 2001.
- 6) A. Amberntsson, H. Persson, P. Engstrom and B. Kasemo, "NOx Release from a Nobel Metal/BaO Catalyst: Dependence on Gas Composition," App. Cat. B, Env., Vol.31, pp.27-38, 2001.
- 7) K. Yamazaki, T. Suki, N. Takahashi, K. Yokita and M. Sugiura, "Effect of the Addition of Transition Metals to Pt/Ba/Al₂O₃ Catalyst on the NOx Storage-reduction Catalysis under Oxidizing Conditions in the Presece of SO₂," App. Cat. B, Env., Vol.30, pp.459-468, 2001.
- 8) B. C. Choi, "Technologies for Emission After-treatment," Baro Press Co., pp.344-434, 2001.
- 9) H. J. Jun and G. Shu, An Introduction to Catalyst, Hanlimwon, Seoul, Korea, pp.15-54, 2002.
- 10) C. H. Lee and B. C. Choi, "Evaluation of NOx Reduction Catalyst by Model Gas for Lean-burn Natural Gas Engine," Int. J. Automotive Technology, Vol.6, No.6, pp.591-598, 2005.