

다양한 귀금속 촉매를 이용한 NOx의 탄화수소 선택적촉매환원 반응 특성에 관한 연구

김성수, 장두훈, 홍성창*

경기대학교 환경에너지시스템공학과
443-760 경기도 수원시 영통구 이의동 산 94

(2011년 5월 23일 접수; 2011년 6월 22일 1차 수정본 접수; 2011년 6월 27일 2차 수정본 접수; 2011년 7월 27일 채택)

A Study of the Reaction Characteristics on Hydrocarbon Selective Catalytic Reduction of NOx Over Various Noble Metal Catalysts

Sung Su Kim, Du Hun Jang, and Sung Chang Hong*

Department of Environmental Energy Systems Engineering, Kyonggi University
94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do, 443-760, Korea

(Received for review May 23, 2011; 1st Revision received June 22, 2011; 2st Revision received June 27, 2011; Accepted July 27, 2011)

요 약

다양한 귀금속 촉매를 이용한 hydrocarbon selective catalytic reduction 반응특성을 조사하였다. 가장 우수한 활성금속은 Pt, 지지체는 활성금속과 지지체간 강한 상호작용에 의하여 CeO₂, TiO₂였으며, NOx 전환율은 약 55%를 나타내었다. 활성금속으로서 Pd, Rh, Ag 촉매들은 20% 미만의 전환율을 보였으며, 지지체로서 SiO₂, ZrO₂ 또한 다른 지지체들보다 저조한 활성을 나타내었다. 조업조건에 따른 촉매의 성능을 조사하기 위하여 환원제의 종류, 양, 산소농도, 공간속도에 따른 실험을 수행하였다. 환원제로서 메탄이 프로판보다 우수함을 확인하였고, 메탄/질소산화물 비가 증가할수록 성능이 우수하였으며, 산소농도가 증가할수록, 그리고 공간속도가 감소할수록 촉매의 성능은 증가함을 확인할 수 있었다.

주제어 : 질소산화물, 선택적촉매환원법, 하이드로카본, 귀금속

Abstract : Characteristics of hydrocarbon selective catalytic reduction of NOx using various noble metal catalysts were investigated. The best active metal is Pt, supports are CeO₂ and TiO₂ by strong interactions between active metals, and 55% of conversion rate of NOx is shown. Pd, Rh and Ag catalysts presented a conversion of less than 20% as active metals, and supports also showed the poor activity compared to SiO₂ and ZrO₂. Experiments were performed with different types of reducing agents, amount, concentration of oxygen and space velocity in order to investigate the performance of catalysts according to operating conditions. The results confirm that the methane is better than propane as a reducing agent, and as the ratio of methane/nitrogen oxide increases, the catalytic activity increased, as the concentration of oxygen increases and space velocity decreases, the performance of catalysts increased.

Keywords : NOx, SCR, HC, Noble metal

1. 서 론

현재 우리나라에서 사용되는 에너지의 85% 이상을 화석에너지로부터 충당하고 있으며 이는 곧 대기오염 문제로 직결되고 있다[1]. 발생특성으로서의 분류인 고정 오염원(발전소 및 산업현장의 보일러)이나 이동원(자동차 및 철도)에서는 질소산화물, 미연 탄화수소, 이산화황, CO, CO₂, 분진 등 대기오염물질로 이루어진 배기가스가 배출되고 있다. 특히 이러한 배기가스 중에서 질소산화물은 대기 중에서 햇빛을 받으면

광화학적 분해반응을 일으켜 오존 및 옥시단트 농도를 증가시키며 산성비와 광화학 스모그를 유발한다. 따라서 전 세계적으로 환경과 에너지에 대한 관심이 증대되면서 질소산화물의 주 배출원에 대하여 배기가스 규제가 그 강도를 더하여가고 있다[2].

질소산화물을 제거하는 여러 공정 중에서 암모니아를 환원제로 하는 선택적촉매환원법 공정은 암모니아 배출(10 ppm 이하)이 낮으면서 높은 NOx 제거 효율(80~97%)의 장점으로 인하여 많이 보급되고 있다[3]. 그러나 암모니아 사용 및 저장과 관련된 안정성 문제, 황산화물과 반응에 의해 생성된 ammonium bisulfate에 의해 촉매 및 장치의 파울링(fouling)

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: schong@kyonggi.ac.kr

발생, 그리고 넓은 설치 공간의 필요성 등 여러 가지 단점이 있다. 따라서 암모니아를 사용하지 않고 다른 환원제를 사용하여 선택적촉매환원법을 수행하는 공정에 대한 필요성이 지속적으로 제기되고 있다[4,5].

질소산화물 제거를 위한 Selective Catalytic Reduction (SCR) 용 환원제로서 Hydrocarbon (HC)을 사용한 것은 1970년대가 처음이다. 1990년대 Tabata et al.[6], Sadykov et al.[7] 등 많은 연구자들이 HC을 사용했을 때 높은 전환율을 보일 수 있음을 보고하였다. 탄화수소를 환원제로 하는 질소산화물의 환원반응에는 제올라이트계의 촉매와 귀금속계, 그리고 산화물계 촉매에 대한 연구가 이루어지고 있다[8,9]. 그러나 제올라이트계 촉매 및 산화물계 촉매는 황산화물과 산소 또는 수증기 공존하에서 촉매의 활성이 급격히 저하되는 등 내열과 내구성에서 많은 문제점을 나타내었다[10-15]. 한편 Pt 등 귀금속을 이용한 금속산화물 촉매는 상기 촉매들과는 다르게 저온 영역(300 °C 부근)에서 반응 활성을 나타낸다고 보고되고 있다[16]. 또한 CH₄와 같은 alkane계 탄화수소를 환원제로 사용한다면 경제성으로도 유리할 수 있고, 암모니아계 SCR 반응 조건과 비교하였을 때 환원제의 수송, 그리고 안정성, 촉매의 수명에 있어서도 유리할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 귀금속계 촉매를 이용한 HC SCR 반응특성을 조사하고자 하였다. 활성금속 및 지지체 종류가 반응활성에 미치는 영향과 환원제의 종류가 반응활성에 미치는 영향을 조사하여 HC SCR 반응에서 우수한 성능을 나타내는 촉매를 관찰하고자 하였으며, SCR의 조업조건에 대한 영향을 고찰하여 실제 적용성 여부도 검토하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에서 사용된 촉매는 지지체로 다양한 분야에서 사용되는 TiO₂, Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂, SiO₂에 대하여 동일한 활성금속을 함침법으로 담지하여 제조되었다. 지지체는 첨가물의 효과를 배제하기 위하여 Cristal Global 및 Aldrich사에서 제조된 시약급을 사용하였으며 촉매를 제조하는 상세한 방법은 다음과 같다. 먼저 지지체에 대하여 활성금속의 함량을 원하는 조성에 따라 계산하고, 계산된 양만큼의 전구체를 증류수에 녹인다. 이 용액에 정량된 지지체를 조금씩 저어가며 혼합한다. 이렇게 만든 slurry 상태의 혼합용액을 1시간 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporator (Eyela Co. N-N series)를 이용하여 70 °C에서 86.6 Kpa의 압력에 의하여 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시킨 시료는 미세기공의 수분에 대한 추가 건조를 위하여 103 °C dry oven에서 24시간 건조시킨 후 600 °C에서 4시간 동안 소성하여 제조하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 실험용 고정층 반응장치

실험 장치는 크게 가스 주입부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석부분으로 구성되어있다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였으며, 반응기로 유입되는 부분은 수분이 응축되지 않도록 heating band를 이용하여 180 °C로 일정하게 유지하였다. 반응기는 내경 8 mm, 600 mm인 석영관으로 제작하였으며, 촉매층을 고정하기 위하여 석영솜을 사용하였다. 전체적인 개략도를 Figure 1에 나타내었다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 CH₄, NO, NO₂는 화학 발광 분석기(42C HL, Thermo Ins.) 사용하였으며, 분석기로 유입되기 전에 수분은 완전히 제거한 후 분석기로 유입하였다.

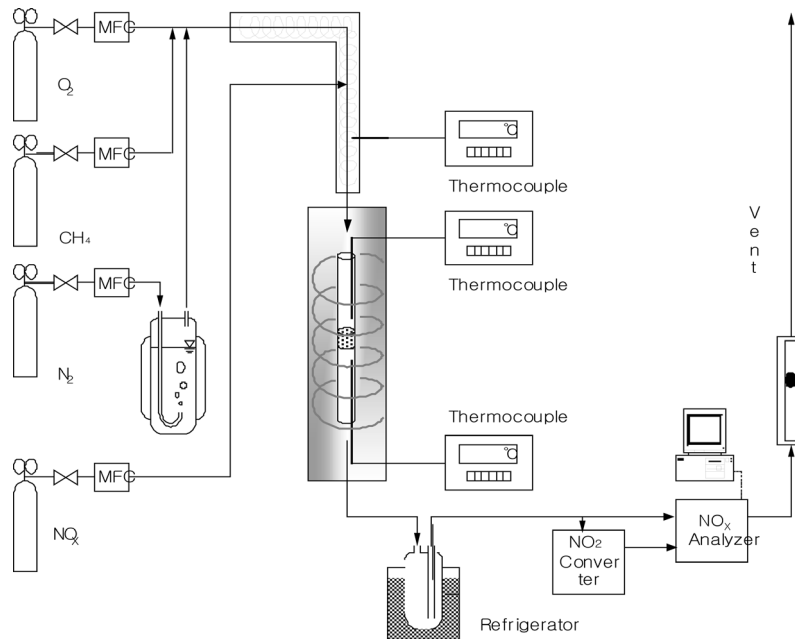


Figure 1. Schematic diagram of the reaction equipment.

Table 1. Experimental conditions

Temperature (°C)		150~600
Inlet gas conc. (N ₂ balance)	NOx (ppm)	400
	CH ₄ /NOx	2~10
	O ₂ (%)	0~9
	H ₂ O (%)	8
Space velocity (hr ⁻¹)		15,000~60,000
Total flow (mL/min)		500

2.2.2. 반응 활성 실험

충진되는 촉매의 균일성을 유지하기 위하여 제조된 분말 촉매를 유압프레스를 이용하여 1.155 MPa로 펠렛을 제조한 후 40~50 mesh 크기의 촉매를 선별하여 얻었다. 실험변수는 Table 1에 정리하였고, 실험방법은 다음과 같다. 먼저 촉매 일정량을 반응기내로 충전하고, 3% O₂/N₂ 가스를 반응기내로 주입하여 120 °C에서 30분간 유지한다. 실험온도가 정상상태에 도달하면 일정량의 모사가스를 반응기내로 주입한 후 생성물의 농도가 일정해질 때까지 반응실험을 지속시켜 이때의 농도를 기록하였다.

2.2.3. 분산도

25 °C에서의 CO chemisorption에 의하여 분산도와 crystal-site size가 측정되었다. 실험전 촉매는 300 °C에서 수소 30%로 전처리 되었으며, 다시 상온으로 냉각시킨 후 CO (CO/He = 10/90)를 pulse로 주입하며 실험이 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 지지체 및 활성금속의 영향

촉매는 사용되는 용도에 따라 다양한 활성 금속과 지지체를 선정하여 제조되어진다. CH₄를 환원제로 하는 SCR 반응에서 활성 금속인 Pt를 일률적으로 1 wt% 담지 하였을 때 지지체에 따른 촉매성능을 비교하기 위해 활성실험을 수행하였다. Figure 2는 그 실험결과로서, 지지체에 따라 최고 성능과 성능을 나타내는 반응온도에 있어 차이가 있음을 알 수 있다. 동일양의 Pt를 담지하고 그 제조방법에 있어 차이가 없는 촉매가 이러한 차이를 보이는 것은 지지체의 영향으로 볼 수 있다.

반응온도 200~300 °C 영역에서 우수한 반응활성을 나타낸 촉매는 CeO₂를 지지체로 사용한 촉매였다. 그 다음으로 광촉매로 많이 사용되는 TiO₂[17]를 사용한 촉매가 약 45% 정도의 성능을 보였으며, Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂를 사용한 촉매들은 대체로 40% 정도의 유사한 활성을 보였다. 이러한 촉매간 성능차의 원인을 조사하기 위하여 활성금속인 백금의 분산도를 Table 2에 나타내었으며, 분산도는 Al₂O₃>TiO₂>CeO₂의 순으로 나타났다. 저온영역에서 비교적 우수한 활성을 보이는 TiO₂, CeO₂의 경우 귀금속과의 강한 상호작용인 SMSI (Strong Metal Support Interaction)을 보이는 것이 일반적이다[18-20]. Kim et al.[18]에 의하면 Rh/Al₂O₃ 촉매에 ceria를 첨가하면 SMSI에 의하여 활성금속인 Rh의 분산도가 증가하고 이에 의하여

반응활성이 증가한다고 하였다. 하지만 Table 2에서 확인할 수 있듯이 Pt/Al₂O₃ 촉매가 Pt/TiO₂, Pt/CeO₂ 촉매보다 우수한 분산도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 Kim et al.[18]이 주장한 촉매의 분산도 증가라는 측면으로 상기 Figure 1의 결과가 설명되지 못함을 의미한다. 활성금속과 지지체간의 SMSI 영향은 활성금속의 분산도 증가 뿐 아니라 촉매상의 ‘활성금속-산소결합-지지체’라는 새로운 활성점을 형성한다는 것으로도 설명된다. 이러한 활성금속-지지체 사이의 간극 활성점은 일반적인 활성금속상의 활성점보다 훨씬 반응속도가 빠르다[18]. 본 연구결과에서도, 다른 촉매들에 비하여 CeO₂ 및 TiO₂를 지지체로 사용한 촉매들이 다소 우수한 활성을 나타내는 원인은 SMSI에 의한 귀금속의 고른 분산에 의한 것이라기보다는 새로운 활성점인 활성금속과 지지체간의 간극 활성점의 형성에 의한 것으로 판단된다. 하지만 CeO₂의 경우 경제적인 문제에 의해 자체로는 지지체로 사용되기 어려운 단점이 있어 이하 연구에서는 배제하였고, 이하의 연구에서는 TiO₂와 Al₂O₃를 기준으로 연구를 진행하였다.

Hightower et al.[22], Gervasini et al.[23], Burch and Watling [24]에 의하면 귀금속 계열인 Pd, Ag, Rh을 담지한 촉매가 HC-SCR 반응에서 우수한 활성을 나타낸다고 보고하였다. 이에 각 촉매들의 반응성을 평가하기 위해 활성실험을 수행하여 Figure 3~5에 나타내었으며 활성금속은 모두 동일하게 1 wt% 담지된 촉매들을 이용하였다.

비교적 우수한 반응활성을 나타내었던 Al₂O₃(1), TiO₂(A)와 다소 활성이 저조하였던 TiO₂(R)을 지지체로 사용한 Ag 촉매들을 150~400 °C의 반응온도영역에서 성능시험을 수행하여

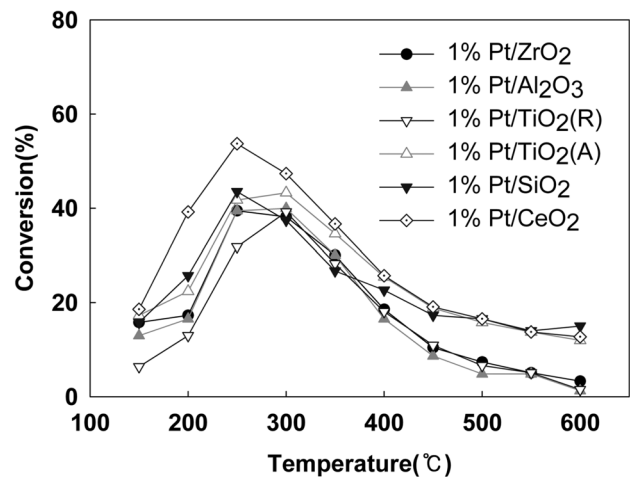


Figure 2. The effect of support on NOx conversion over Pt catalysts.

Table 2. Dispersion of the Pt catalysts

Catalysts	Pt loadings (wt%)	Pt dispersion (%)	Metallic surface area (m ² /g)	Active particle diameter (nm)
Pt/TiO ₂ (A)	1	21	0.52	5.4
Pt/Al ₂ O ₃	1	64	1.57	1.7
Pt/CeO ₂	1	42	1.04	2.7

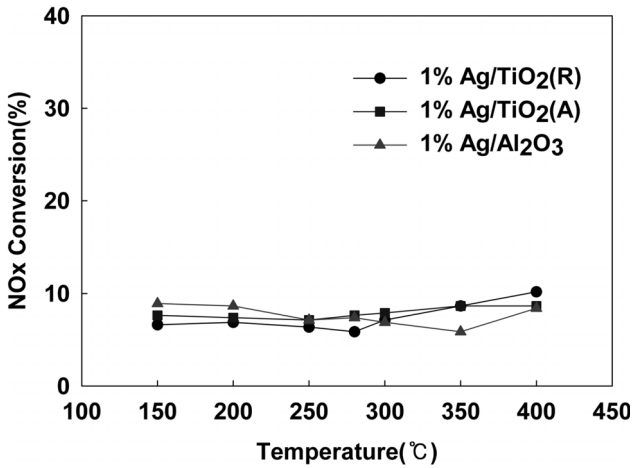


Figure 3. The effect of active metal on NOx conversion over Ag catalyst.

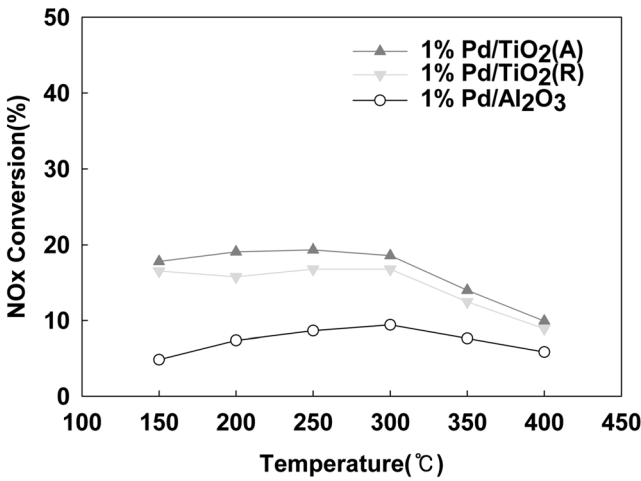


Figure 4. The effect of active metal on NOx conversion over Pd catalyst.

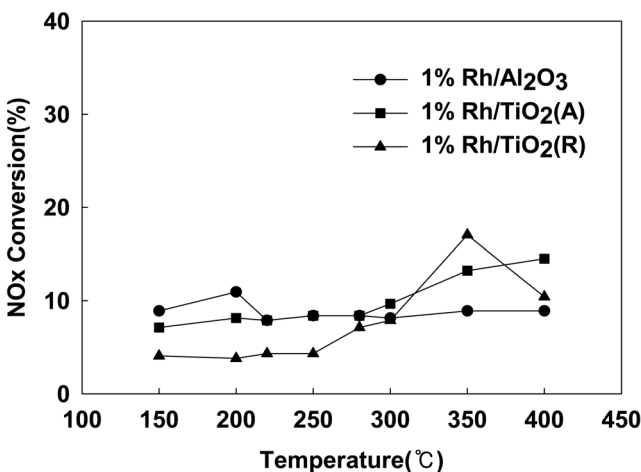


Figure 5. The effect of active metal on NOx conversion over Rh catalyst.

Figure 3에 나타내었다. 세 가지 촉매 모두 전체 반응온도 영

역에서 10% 미만의 저조한 반응활성을 나타내었다. Figure 4에는 Pd에 대하여 상기의 조건과 마찬가지로 성능시험을 수행하여 나타내었는데, 전체 반응온도영역에서 20% 미만의 저조한 활성을 나타내었다. Figure 5의 Rh의 경우에도 상기의 두 가지 활성금속과 마찬가지로 저조한 반응활성을 나타내었다. 활성 금속에 따른 활성시험 결과, 활성금속은 Pt로 선정하는 것이 최적임을 확인하였다.

3.2. 환원제, 산소농도, 공간속도의 영향

HC-SCR 반응에 사용되는 환원제는 methane과 non-methane의 두 그룹으로 나눌 수 있다. 초기의 연구는 주로 C₂ 이상의 non-methane 탄화수소가 관심의 대상이었는데, 그 이유는 methane은 NO 환원 반응보다는 산소와의 반응에 유리한 non-selective 한 환원제로 보고되었기 때문이었다[8]. 일반적으로 제올라이트계 촉매들을 이용한 SCR 반응에서는 불포화탄화수소가 포화탄화수소에 비해 우수한 활성을 나타내는 것으로 알려져 있고, C₁보다 C₂-C₄처럼 carbon이 증가할수록 반응활성에 있어 유리하다고 보고되고 있다[25,26]. 따라서 본 연구의 Pt계 촉매에서도 환원제의 종류에 따라서 촉매의 성능이 변할 수 있으므로 이에 대한 확인이 필요하다. Figure 6은 환원제를 C₃H₈, CH₄로 달리하며 반응활성실험을 수행한 결과인데, 앞서 보고된 결과와는 달리 오히려 CH₄가 환원제로 사용될 때 반응활성이 증대한 것을 알 수 있다. 상기 이전 보고들과 상이한 결과를 나타낸 것은 사용된 촉매의 차이에 의한 것으로 생각된다.

환원제의 양을 증가시켰을 때 SCR 반응특성을 관찰하기 위하여 CH₄/NOx 비를 변화하며 반응활성실험을 수행하여 Figure 7에 나타내었다. CH₄/NOx 비를 10까지 증가시킨 경우 반응활성이 증가하는 것을 알 수 있으며, 환원제로서의 CH₄의 양이 중요하다는 것을 알 수 있다.

CH₄에 의한 SCR 반응에서 산소의 존재는 필수적이며 반응물 중의 산소에 의해 반응 활성이 증가하는 것으로 알려져 있다[27]. 그러나 이러한 산소는 일반적으로 2 vol% 정도에서 최적치를 갖는 것으로 알려져 있으며, 과잉으로 존재하는 산소는 오히려 반응 활성을 저해한다는 보고도 있다[28]. 따라서 Pt/Al₂O₃계 촉매의 CH₄-SCR 반응에서 주입되는 산소농도에 대한 영향을 조사하고자 산소농도별 반응활성 실험을 수행하여 Figure 8에 나타내었다. 대체적으로 산소 농도가 증가할수록 반응활성이 증대되는 경향을 나타내었다.

촉매공정을 설계 또는 시공할 경우 가장 중요한 변수는 촉매의 성능과 그 형태이다. 촉매의 성능과 형태에 따라 공정이 설치되어야 할 온도범위, 위치, 촉매량이 결정되고, 촉매량에 따라 공정의 크기가 결정되기 때문이다. SCR 공정이 새로 구성될 때는 프로세스의 크기와 최고 활성온도에 따라서 추가적인 동력이 필요한데 이때 저온영역에서 고효율의 촉매가 개발된다면 막대한 양의 에너지가 절감될 수 있다. 또한 높은 공간속도 조건에서도 우수한 반응활성을 나타낼 수 있다면 경제적으로 다른 촉매보다 유리하다. 따라서 촉매의 최적량을 결정하는 것이 중요하다. Figure 9에는 600 °C로 소성한

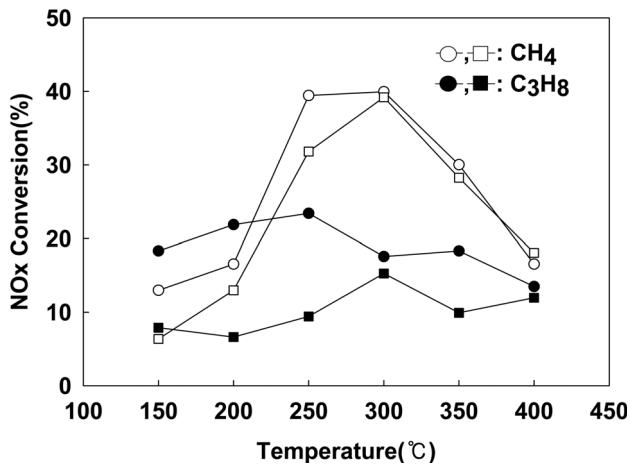


Figure 6. The effect of C₃H₈ on NOx conversion over (circle) Pt/TiO₂(A) and (rectangle) Pt/Al₂O₃ catalysts.

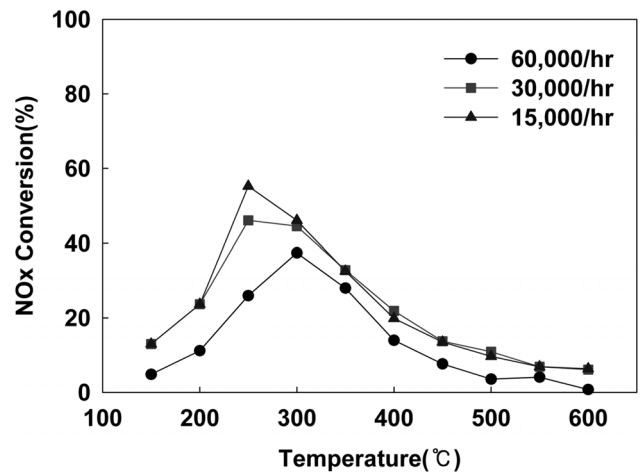


Figure 9. The effect of space velocity on NOx conversion over Pt/Al₂O₃ catalysts.

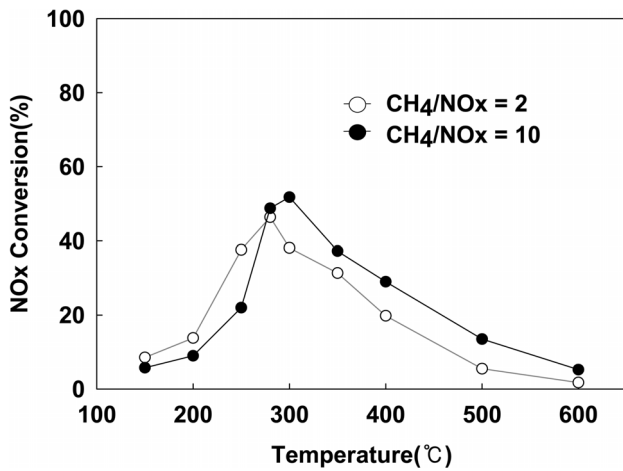


Figure 7. The effect of reductant quantity on NOx conversion over Pt/Al₂O₃ catalyst.

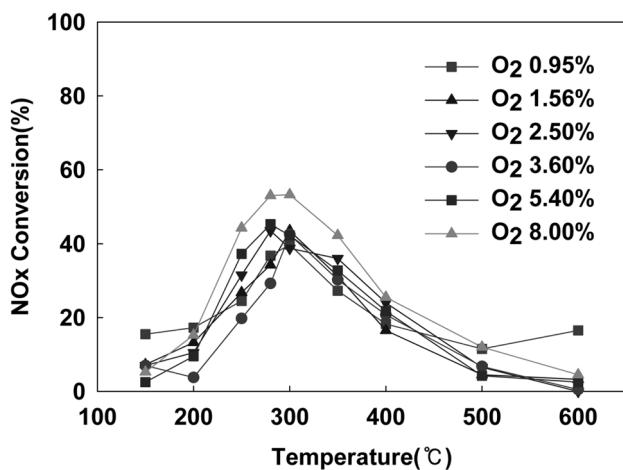


Figure 8. The effect of O₂ concentration on NOx conversion over Pt/Al₂O₃ catalysts.

Pt/Al₂O₃ 촉매의 공간속도별 탈질특성 실험을 한 결과이다. 예상한 결과와 같이 공간속도가 감소할수록 반응활성이 증대

되고, 증가할수록 반응활성은 점점 감소하였다. 또한 촉매량이 증가할수록 활성점인 Pt의 양 증가로 인하여 최고 반응온도 영역이 300 °C에서 250 °C로 점점 이동되는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

탄화수소를 이용한 선택적촉매환원 반응에 적용되는 다양한 촉매에 대한 평가와 반응조건에 대한 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) CH₄를 환원제로 사용한 SCR 반응에서는 Pt를 귀금속으로 사용한 촉매가 약 45~50% 정도의 가장 우수한 활성을 나타내었으며, 지지체로서는 금속과 지지체간 강한 상호작용을 유도할 수 있는 CeO₂, TiO₂가 유리하였다.
- 2) 산소농도에 따른 활성실험에 의하여 기상의 산소농도의 증가는 반응활성의 증가를 유도한다는 사실을 확인하였다. 환원제의 양이 NO 대비 10배로 증가했을 때 촉매성능이 약 10% 증가함을 확인하였고, 환원제로서 프로판 보다는 메탄을 사용했을 때 더 우수한 성능을 나타냄을 확인하였다.
- 3) 공간속도가 15,000 hr⁻¹까지 감소했을 때 약 60%의 NOx 전환율을 보이는 것을 관찰할 수 있었으며, 최고성능을 나타내는 반응온도 또한 250 °C 부근으로 이동함을 확인할 수 있었다.

감사

본 연구는 교육과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원(과제번호: M108KO01014-09K1501-01411)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Lee, J. W., Jeon H. J., and Hong, S. C., "Hydrogen Production

- by Methanol Steam Reforming over Micro-channel Reactor,” *Clean Technology*, **15**(2), 130-136 (2009).
2. Ministry of Environment Republic of Korea, Environmental Statistics Yearbook in 2002 (2003).
 3. Kim, J. I., Chang, I. G., and Seon, C. Y., “Process Design and Performance Test of the SCR Pilot Plant,” *Clean Technology*, **9**(2), 71-79 (2003).
 4. Kim, S. S., Choi, H. J., and Hong, S. C., “A Study on Reaction Characteristics of H₂ SCR using Pt/TiO₂ Catalyst,” *Appl. Chem. Eng.*, **21**(1), 18-23 (2010).
 5. Kim, S. S., and Hong, S. C., “The Effect of CO in the Flue Gas on H₂ SCR,” *Appl. Chem. Eng.*, **21**(4), 391-395 (2010).
 6. Tabata, T., Kokitsu, M., and Okada, O., “Relationship Between Methane Adsorption and Selective Catalytic Reduction of Nitrogen-Oxide by Methane on Gallium and Indium Ion-Exchanged ZSM-5,” *Appl. Catal. B Environ.*, **6**, 225-236 (1995).
 7. Sadykov, V., Baron, S., Matyshak, V., Alikina, G., Bunina, R., Rozovskii, A., Lunin, V., Lunina, E., Kharlanov, A., and Ivanova, A., “A Role of Surface Nitrite and Nitrate Complexes in NO_x Selective Catalytic Reduction by Hydrocarbons under Oxygen Excess,” *Catal. Lett.*, **37**, 157-162 (1996).
 8. Iwamoto, M., and Hamada, H., “Removal of Nitrogen Monoxide from Exhaust Gases through Novel Catalytic Processes,” *Catal. today*, **10**, 57-71 (1991).
 9. Lee, J. Y., and Hong, S. C., “Selective Catalytic Reduction of NO using Methane over Metal Oxide Catalysts,” *Appl. Chem. Eng.*, **13**(5), 450-456 (2002).
 10. Li, Z., and Flytzani-Stephanopoulos, M., “Cu-Cr-O and Cu-Ce-O Regenerable Oxide Sorbents for Hot Gas Desulfurization,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 187-196 (1997).
 11. Li, Y., and Armor, J., “Catalytic Combustion of Methane over Palladium Exchanged Zeolites,” *Appl. Catal. B Environ.*, **3**, 275-282 (1994).
 12. Li, Y., and Armor, J., “Selective NH₃ Oxidation to N₂ in a Wet Stream,” *Appl. Catal. B Environ.*, **13**, 131-139 (1997).
 13. Campa, M., De Rossi, S., Ferraris, G., and Indovina, V., “Catalytic Activity of Co-ZSM-5 for the Abatement of NO_x with Methane in the Presence of Oxygen,” *Appl. Catal. B Environ.*, **8**, 315-331 (1996).
 14. Maisuls, S., Seshan, K., Feast, S., and Lercher, J., “Selective Catalytic Reduction of NO_x to Nitrogen over Co-Pt/ZSM-5 - Part A. Characterization and Kinetic Studies,” *Appl. Catal. B Environ.*, **29**, 69-81 (2001).
 15. Descorme, C., Gelin, P., Lecuyer, C., and Primet, M., “Skeletal Isomerization of Hexane over Pt/H-beta Zeolites : Is the Classical Mechanism Correct?,” *J. Catal.*, **177**, 352-362 (1998).
 16. Fritz, A., and Pitchon, V., “The Current State of Research on Automotive Lean NO_x Catalysis,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **13**, 1-25 (1997).
 17. Han, M. S., Yun, C. Y., and Lee, J. Y., “Synthesis of Visible-working Pt-C-TiO₂ Photocatalyst for the Degradation of Dye Wastewater,” *Clean Technology*, **11**(3), 123-128 (2005).
 18. Kim, S. S., Lee, S. J., and Hong, S. C., “Effect of CeO₂ Addition to Rh/Al₂O₃ Catalyst on N₂O Decomposition,” *Chem. Eng. J.*, **169**, 173-179 (2011).
 19. Gonzalez, I. D., Navarro, R. M., Wen, W., Marinkovic, N., Rodriguez, J. A., Rosa, F., and Fierro, J. L. G., “Low Temperature Water Gas Shift Reaction over Platinum Supported on CeO₂, TiO₂ and CeO₂-TiO₂,” *Catal. Today*, **149**, 372-379 (2010).
 20. Bueno-Lopez, A., Such-Basanaz, I., and Salinas-Martinez de Lecea, C., “Stabilization of Active Rh₂O₃ Species for Catalytic Decomposition of N₂O on La-, Pr-doped CeO₂,” *J. Catal.*, **244**, 102-112 (2006).
 21. Panagiotopoulou, P., and Kondarides, D. I., “Effects of Promotion of TiO₂ with Alkaline Earth Metals on the Chemisorptive Properties and Water-gas Shift Activity of Supported Platinum Catalysts,” *Appl. Catal. B.*, **101**, 738-746 (2011).
 22. Hightower, J. W., Van Leirsburg, D. A., Kimilish, R. L., and Larson, J. G. (Eds.), *The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides*, Plenum Press, New York, 1975.
 23. Gervasini, A., Carniti, P., and Ragaini, V., “Studies of Direct Decomposition and Reduction of Nitrogen Oxide with Ethylene by Supported Noble Metal Catalysts,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **22**, 201-213 (1999).
 24. Burch, R., and Watling, T. C., “Adsorbate-assisted NO Decomposition in NO Reduction by C₃H₆ over Pt/Al₂O₃ Catalysts under Lean-burn Conditions,” *Catal. Lett.*, **37**, 51-55 (1996).
 25. Yentekakis, I. V., Lambert, R. M., Tikhov, M. S., Konsolakis, M., and Kiouisis, V., “Promotion by Sodium in Emission Control Catalysis : A Kinetic and Spectroscopic Study of the Pd-catalyzed Reduction of NO by Propene,” *J. Catal.*, **176**, 82-92 (1998).
 26. Shimizu, K., Satsuma, A., and Hattori, T., “Catalytic Performance of Ag-Al₂O₃ Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO by Higher Hydrocarbons,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **25**, 239-247 (2000).
 27. Li, Y., and Armor, J., “Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Methane in the Presence of Excess Oxygen,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **1**, L31-L40 (1992).
 28. Pinaeva, L. G., Sadovskaya, E. M., Suknev, A. P., Goncharov, V. B., Sadykov, V. A., Balzhinimaev, B. S., Camp, T. D., and Mirodatos, C., “On the Oxygen Effect in Nitric Oxide Reduction by Methane over Co/ZSM-5,” *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 4327-4335 (1999).