

일산화탄소의 선택적 산화반응을 위한 Cu-CeO₂ 촉매의 개발

정창렬 · 한종희* · 윤성팔* · 남석우* · 임태훈* · 홍성안* · 이호인

서울대학교 응용화학부, *한국과학기술연구원 연료전지연구센터

Development of Cu-CeO₂ Catalysts for Selective Oxidation of CO

C.-R. Jung · J. Han* · S. P. Yoon* · S.-W. Nam* · T.-H. Lim* · S.-A. Hong* · H.-I. Lee

School of Chemical Engineering, Seoul National University

*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science & Technology

요 약

공침-액상산화법으로 Cu-CeO₂ 촉매를 제조하여 선택적 산화반응에 대한 활성을 실험적으로 고찰하였다. Cu-CeO₂ 촉매는 일산화탄소의 선택적 산화반응에 우수한 활성을 보였으나, 구리의 담지량과 촉매 활성 사이의 일정한 상관관계를 찾을 수 없었다. 또한 구리의 담지량이 증가함에 따라 CeO₂의 세공 구조가 변하는 것을 확인할 수 있었으며 이는 Cu와 CeO₂가 고용체를 형성하기 때문으로 확인되었다. 촉매 전처리인 환원처리를 통한 Cu와 CeO₂의 고용체 형성이 촉매의 일산화탄소의 선택적 산화반응에 대한 활성을 증가시켰다.

ABSTRACT : Cu-CeO₂ catalysts were prepared by co-precipitation and liquid phase oxidation (CP-LPO) and the prepared catalysts were examined as selective oxidation of carbon monoxide catalysts for the application of fuel cell vehicles. The prepared Cu-CeO₂ catalysts showed high reaction activity, but it was hard to find the correlation between the amount of Cu loaded and the reaction activities. As increase of the amount of Cu loaded, the micro pore structure of the catalyst was changed. It is due to the formation of solid solution between Cu and CeO₂. During pretreatment, the catalyst formed the solid-solution of Cu-Ce-O, resulting in the improvement of catalytic activity.

1. 서 론

최근 환경에 대한 관심이 높아지면서 연료전지를 자동차의 동력원으로 사용하려는 시도가 매우 활발히 진행되고 있다. 연료전지 자동차에 응용될 수 있는 연료전지로는 고체고분자 전해질 연료전지 (PEMFC), 알칼리 연료전지 (AFC), 고체산화물 연료전지 (SOFC) 등 여러 종류의 연료전지가 있는데, 이중 고체고분자 전해질 연료전지는 작동온도가 낮아 시동시간이 빠르고 에너지 밀도가 높기 때문에 연료전지 자동차의 동력원으로 가장 적합하다고 알려져 있다. 따라서 고체고분자 전해질 연료전지를 사용하는 연료전지 자동차에 대한 연구 개발이 세계 각국의 자동차 제조업체를 중심으로 매우 활발히 진행되고 있다.

고체고분자 전해질 연료전지는 수소를 연료로 사용하기 때문에 연료전지 자동차내에 수소를 저장하고 분배하는 기술의 개발은 연료전지 자동차의 상용화에 필수적이다. 하지만 수소를 직접 차내에 저장하는 기술을 개발하기까지는 아직 많은 시간이 필요한 것으로 평가되고 있다. 따라서 연료전지 자동차의 초기 형태는 차내에 천연가스나, 가솔린 그리고, 메탄올 등의 화석 연료를 탑재하고 이를 부분산화반응 (partial oxidation, POX)이나 자열개질반응(auto-thermal)을 통하여 수소로 전환하여 공급하는 형태가 될 것이 유력시 되고 있다.

부분산화반응이나 자열반응의 생성물은 상당한 양의 일산화탄소를 포함하고 있으며, 일산화탄소는 PEMFC의 연료극에 사용되는 백금 전극을 피독시켜 전지의 활성을 떨어뜨리기 때문에 연료전지에 공급되기 전에 수소가 풍부한 개질 가스에서 일산화탄소를 제거해 일산화탄소의 농도를 한계 농도 이하로 낮춰야 한다. 일산화탄소의 한계 농도는 고체고분자 전해질 연료전지의 연료극으로 사용하는 물질의 종류에 따라 결정되는데, 일반적으로 연료극 물질이 Pt/C의 경우, 일산화탄소의 농도를 10 ppm이하로 감소시켜야 하며, Pt-Ru/C의 경우, 100 ppm[1]이하로 감소시켜야 한다.

일산화탄소의 제거 방법은 선택적 산화반응(Preferential Oxidation, PROX), 금속막을 이용한 수소 정제 방법, 흡착을 통한 수소 정제 방법 등의 여러

가지 방법들이 연구되고 있는데, 현재 가장 활발히 연구되고 있는 방법은 간단하며 경제적으로 평가되는 선택적 산화반응이다. 선택적 산화반응은 일산화탄소를 선택적으로 산소와 반응하게 하여 이산화탄소를 생성하는 반응으로 발열반응이기 때문에 온도 조절은 어려우나, 반응속도가 빠르기 때문에 반응에 필요한 촉매 양이 감소하여, 반응기의 부피가 작아져서 장치가 간단해지고, 비용 면에서 유리한 이점이 있다.

일산화탄소의 선택적 산화반응용 촉매로는 Al₂O₃에 담지된 Pt, Ru, Rh 같은 귀금속[1,2]촉매와 담지된 Au[3] 촉매 등에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 하지만 이들 귀금속 촉매들은 과량의 수소가 존재하는 분위기에서 일산화탄소의 산화반응에 우수한 활성을 보이나, 반응활성이 우수한 온도영역이 좁은 단점을 가지고 있는 것으로 보고되고 있어 경제성 있는 고성능의 선택적 산화반응 촉매의 개발이 연료전지 자동차의 상용화에 절실하게 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 높은 산소저장능력(oxygen storage capacity, OSC)을 가지고 있고 산화-환원반응에 활성이 우수하다고 알려져 있는[4] CeO₂를 담체로 이용하여 공침-액상산화법으로 제조한 Cu-CeO₂ 촉매를 일산화탄소의 선택적 산화반응에 적용시켜 그 활성을 조사하였으며, 촉매의 특성분석을 통하여 일산화탄소의 선택적 산화반응 활성점을 규명해보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

CeO₂에 담지된 Cu 촉매는 공침-액상산화(Coprecipitation-Liquid Phase Oxidation)법을 이용하여 제조하였다. 먼저 Cu(NO₃)₂·3H₂O(Shiryo)와 Ce(NO₃)₃·6H₂O(Kanto)의 혼합 수용액을 제조한 후, NH₄OH(Acros)를 이용하여 공침시켜 80 °C 건조로에서 12시간 건조한 후, 수산화나트륨 수용액과 차아염소산나트륨 용액의 혼합용액에서 액상산화하여 촉매의 전구체를 제조하였다. 제조된 촉매 전구체를 300 °C에서 2시간 수소로 환원 처리하여 Cu-CeO₂ 촉매를 제조하였다.

2.2. 촉매의 특성분석

촉매의 BET 비표면적과 세공크기분포는 표면적 측정기(Micromeritics ASAP2010)를 이용하여 77 K에서 질소의 흡-탈착법으로 분석하였다. 촉매의 BET 비표면적은 질소의 상대압력이 0.05 ~ 0.21의 범위에서 5 point를 측정하여 직선을 구하였고, 이때, 질소의 cross section area는 0.162 nm^2 로 하였다. 세공크기분포는 Barrett-Joyner-Halenda(BJH method) 법에 따라 탈착 등온선으로부터 결정하였다.

제조된 촉매의 담지량을 확인하고, 불순물의 유무를 조사하기 위하여 Atomic Adsorption Spectroscopy(AAS)분석을 수행하였다. 사용한 기기는 Varian사의 Spectra AA.800 였다. 또한 촉매 제조 후 촉매에 남아있는 Cl의 잔류량을 확인하기 위하여 Inductively Coupled Plasma(ICP, Thermojarrellash, Polyscan 61E) 분석을 수행하였다.

촉매의 구조분석과 결정 크기를 측정하기 위하여 Rigaku사의 Rint-Dmax 2500 기기를 사용하여 X-ray diffraction 분석을 수행하였다. XRD 분석은 40 kV, 126 mA에서 운전되는 Cu K α 1의 X선을 이용하여 분석하였으며, 2 θ 는 분당 10 $^\circ$ 의 속도로 20 $^\circ$ 에서 80 $^\circ$ 사이를 분석하였다.

촉매가 산화되는 온도를 확인하기 위하여 Mac-Science사의 TG-DTA 2000을 이용하여 TG/DTA 분석을 수행하였다. 촉매 전구체를 300 $^\circ\text{C}$ 수소분위기에서 2시간 동안 환원시킨 후, 시료를 기기에 loading 하고, in-situ로 질소분위기에서 200 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 처리하여 촉매에 흡착한 물에 대한 영향을 배제한 후 공기분위기에서 600 $^\circ\text{C}$ 까지 분당 5 $^\circ\text{C}$ 로 승온하면서 분석하였다.

2.3 촉매 반응활성

일산화탄소의 선택적 산화반응의 촉매 활성을 조사하기 위하여, 고정층 반응기를 이용하였으며, 반응기는 석영관으로 제작하였다. 승온 속도와 반응 온도는 열전쌍이 부착되어 있는 온도 조절기를 이용하였으며, 반응기에 공급되는 모든 가스는 기체유량조절기(mass flow controller, MFC)를 이용하여 유량을 조절하였다. 반응 후 생성물 중 일산화탄소, 이산화

탄소와 산소는 CO Analyzer (SIEMENS, ULTRAMAT 23)로, 수소와 메탄은 Gas Chromatography (DONAM, DS 6200)를 이용하여 정량 및 정성분석을 하였다. GC는 Activated carbon을 충전 물질로 이용하였으며, 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)로 분석하였다.

실험의 반응물은 메탄을 수증기 개질반응 결과로 나오는 개질가스의 조성 ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO} = 75.3/23.9/0.8 \text{ vol}\%$)을 이용하였고, 산화제로는 공기를 이용하였다. 이 때 산소와 일산화탄소의 몰비는 2로 고정하여 공기를 공급하면서 실험을 수행하였다. 반응에 사용한 촉매는 250 mg이었고, 반응물의 전체 공급 속도는 157 ml/min으로 유지하였다. 그리고, 반응 온도는 110 ~ 210 $^\circ\text{C}$ 에서 촉매 활성실험을 수행하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 촉매의 일산화탄소 선택적 산화반응 활성

제조된 Cu-CeO $_2$ 촉매의 반응온도에 따른 반응 활성 실험 결과를 Fig. 1에 도시하였다. 각각 제조된 CuOx와 CeO $_2$ 는 전 온도 범위에서 매우 낮은 활성을 보였으며, 본 실험에서 제조된 Cu-CeO $_2$ 촉매가 가장 높은 활성을 보인 180 $^\circ\text{C}$ 에서도 1% 이하의 낮은 일산화탄소 전환율을 보였다.

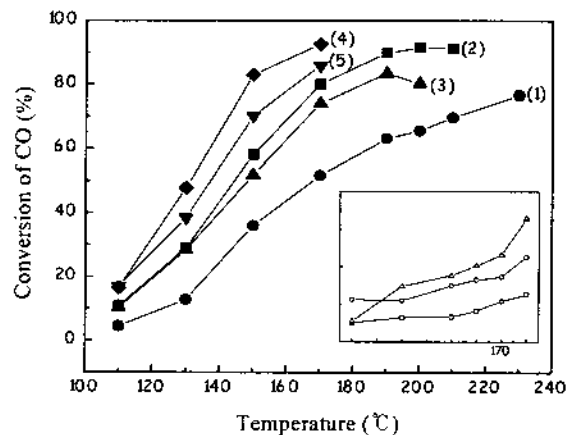


Fig. 1. Cu-CeO $_2$ catalysts for CO selective oxidation activity. Cu loading capacity:

- (1) 1 wt% (2) 3 wt% (3) 5 wt% (4) 7 wt% (5) 9 wt% (6) pure CuO $_x$ (7) 0 (=CeO $_2$) (8) CuO $_x$ +CeO $_2$ (physical mixture).

또한 각각 제조된 CuOX와 CeO₂를 물리적으로 혼합한 촉매의 경우도 각각의 CuOX와 CeO₂와 마찬가지로 매우 낮은 활성을 나타냈다. 반면에 공침-액상 산화법으로 제조한 Cu-CeO₂ 촉매는 온도와 담지량에 따라 차이가 있지만 일산화탄소의 선택적 산화반응에서 높은 일산화탄소의 전환율을 나타냈으며 7 wt% Cu가 담지된 촉매의 경우 170 °C에서 90% 이상의 일산화탄소 전환율을 보였다. 따라서 Cu-CeO₂ 촉매가 보인 일산화탄소의 선택적 산화반응에서의 높은 활성은 Cu와 CeO₂ 사이의 강한 상호작용에 기인하는 것을 확인 할 수 있었다.

그림에서 보듯이 Cu 담지량에 따라 촉매의 반응활성도 다르게 나타났다. 7 wt% Cu가 담지된 촉매의 경우 가장 높은 활성을 보였으나 Cu의 담지량과 촉매 활성에 특별한 상관관계를 찾기는 어려웠다. 한편, 모든 반응온도 범위에서 메탄화 반응에 의한 메탄의 생성은 전혀 관찰되지 않았다.

가장 우수한 활성을 보인 7 wt% Cu가 담지된 촉매를 이용하여 환원온도에 따른 촉매의 영향을 확인하기 위하여 수소분위기에서 2시간 동안 환원한 후 반응실험을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 그림에서 보듯이 환원온도가 증가할수록 촉매의 활성은 증가하여 500 °C 에서 환원한 촉매의 활성이 가장 우수한 활성을 보였다. 이후 600 °C에서 환원한 촉매의 활성은 급격하게 감소하였다.

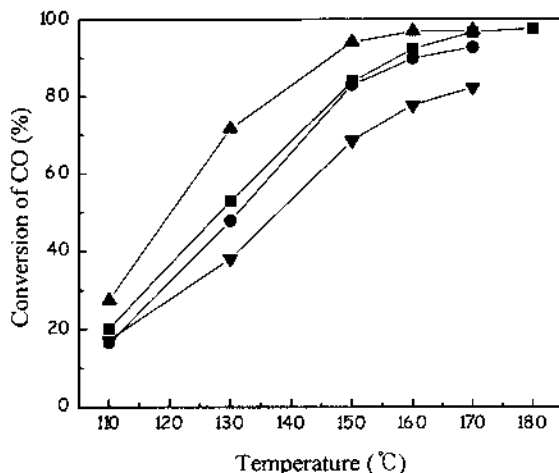


Fig. 2. Cu-CeO₂ catalysts for CO selective oxidation activity. Reduction temperature:

(●) 300 °C (■) 400 °C (▲) 500 °C (▼) 600 °C.

3.2. 촉매의 세공구조

제조된 촉매의 BET 비표면적, 세공 부피 그리고, 평균 세공크기를 Table 1에 나타내었다. 공침-액상 산화법으로 제조된 CeO₂의 BET 비표면적과 세공 부피는 각각 44 m²/g과 0.1370 ml/g 이었다. Cu의 담지량이 증가함에 따라, Cu-CeO₂ 촉매의 BET 비표면적과 세공부피는 증가하였으나, 평균세공크기는 감소하였다. 그러나, 11 wt% Cu가 담지된 촉매의 경우, BET 비표면적과 세공부피는 9 wt% Cu가 담지된 촉매에 비해 감소하였으며, 평균세공크기는 유사한 값을 보였다.

Table 1. Pore structure data of the catalysts

Sample	S (m ² /g)	V (ml/g)	D (nm)
CeO ₂	44	0.1370	12.1
1 wt% Cu-CeO ₂	62	0.2125	13.7
3 wt% Cu-CeO ₂	75	0.2392	12.8
5 wt% Cu-CeO ₂	94	0.2947	12.5
7 wt% Cu-CeO ₂	106	0.3124	10.3
9 wt% Cu-CeO ₂	170	0.4070	9.6
11 wt% Cu-CeO ₂	112	0.2672	9.6

S: BET surface area, V: pore volume, D: average pore diameter

제조된 촉매 전구체의 세공크기분포를 Fig. 3에 도시하였다. Cu가 담지되지 않은 CeO₂는 평균세공크기가 10 nm 이하의 세공은 거의 존재하고 있지 않으며, 약 20 nm 이상에서의 세공이 발달해 있음을 확인하였다. 또한 Cu의 담지량이 증가함에 따라, Cu-CeO₂ 촉매의 10 nm 이하의 세공 volume과 20 nm 이상의 세공부피는 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 Cu의 담지량이 증가함에 따라, CeO₂의 세공이 발달함으로써 BET 비표면적은 증가하였으나, 11 wt% Cu가 담지된 촉매의 경우, CeO₂의 세공구조가 붕괴됨으로써, BET 비표면적과 세공부피가 감소하는 것을 알 수 있었다.

제조된 촉매에서 Cu의 첨가량이 증가함에 따라 CeO₂의 구조적 변화, 즉 BET 비표면적이나 세공크기분포의 변화가 있었음에도 불구하고, 이런 물리적 특성의 변화와 일산화탄소의 선택적 산화반응의 활성에는 일정한 상관관계를 찾을 수는 없었다. 하지만 Cu의 담지량이 증가함에 따라 촉매의 세공 구조가

변하는 것으로 미루어 보아 Cu가 CeO₂ 담체에 물리적으로 혼합되어 존재하는 것이 아니라 Cu와 CeO₂의 고용체 또는 화학적 결합체로 존재하는 것으로 추정된다. 이에 대한 자세한 설명은 3.3 절에 기술하였다.

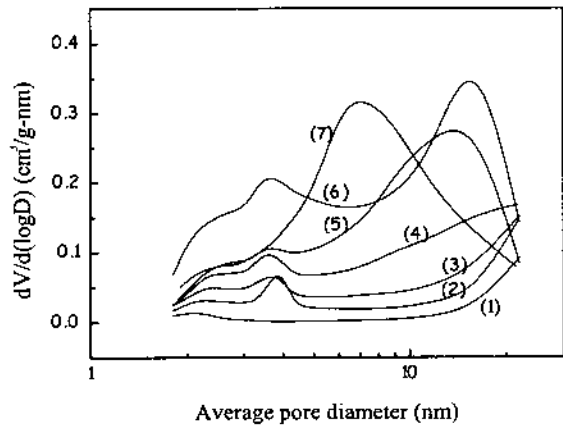


Fig. 3. Pore size distribution of Cu-CeO₂ catalyst precursors. Cu loading capacity: (1) 0(=CeO₂) (2) 1 wt% (3) 3 wt% (4) 5 wt% (5) 7 wt% (6) 9 wt% (7) 11 wt%.

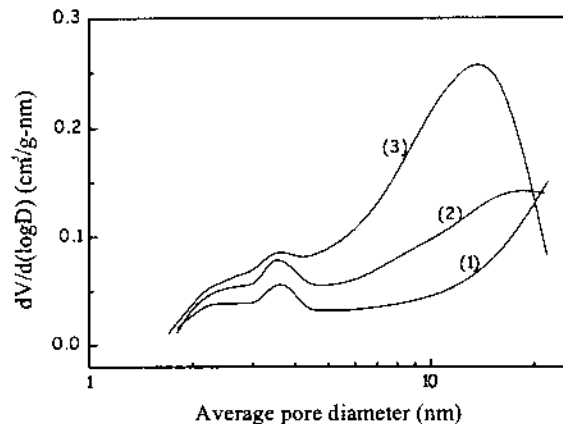


Fig. 4. Pore size distribution of Cu-CeO₂ catalysts. Cu loading capacity: (1) 3 wt% (61 m²/g) (2) 5 wt% (78 m²/g) (3) 7 wt% (86 m²/g).

촉매 전구체를 300 °C, 수소분위기에서 2시간 동안 환원처리 한 후의 세공크기분포를 Fig. 4에 도시하였으며, 환원처리 후의 세공크기 변화는 전혀 관찰되지 않았으나, BET 비표면적은 환원처리를 함으로써 약간 감소하는 경향을 보였다. 그러나, Cu의 담지

량에 따른 경향은 환원전과 비교하여 동일한 경향을 보임을 확인할 수 있어 환원 처리가 촉매의 세공 구조에 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 촉매의 화학적 결합상태

반응 후 회수한 촉매의 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 제조한 Cu-CeO₂ 촉매의 XRD 분석 결과 Cu의 담지량이 7 wt% 이하인 촉매의 경우, 2θ 값이 43.297, 50.433, 74.130인 금속상태의 Cu 피크는 전혀 나타나지 않았으며, CeO₂의 특성피크만 관찰되었다. 그러나, 9 wt% 이상의 Cu가 담지된 촉매에서는 금속 Cu의 특성피크(2θ = 43.297)가 관찰되었다.

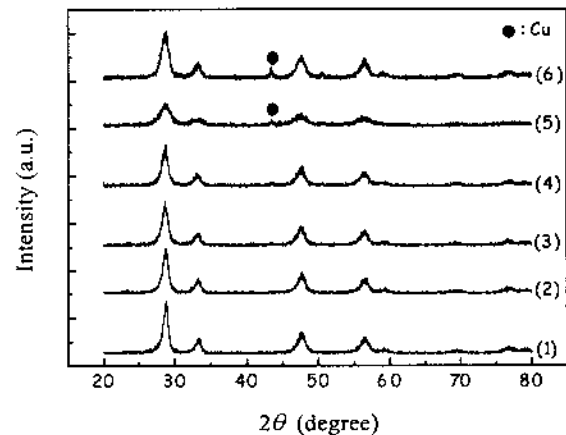


Fig. 5. XRD patterns of Cu-CeO₂ catalysts. Cu loading capacity: (1) 1 wt% (2) 3 wt% (3) 5 wt% (4) 7 wt% (5) 9 wt% (6) 11 wt%.

Cu의 담지량이 적은 촉매에서 금속상태의 Cu의 피크가 나타나지 않은 것은 제조된 촉매가 특별한 열처리 과정을 거치지 않았으므로 무정형의 Cu가 제조되었거나, Cu가 CeO₂의 격자 내로 침투하여 Cu와 CeO₂가 고용체를 이루거나[5], Cu가 아주 작은 nano 입자로 만들어져 CeO₂에 고분산된[6] 것을 뜻한다. 하지만, 앞서 기술한 촉매의 BET 비표면적과 세공크기 분포를 볼 때 Cu가 nano 입자로 제조되어 CuO₂ 표면에 고분산 되지는 않았을 것으로 생각된다.

먼저, 제조된 촉매에서 Cu의 상태를 확인하기 위하여 같은 방법으로 Cu만 제조한 후 XRD분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 제조

된 Cu는 Cu²⁺ 상태의 산화물인 CuO의 특성피크를 보이며, 결정성도 아주 우수하였다. 또한, 300 °C, 수소분위기에서 2시간 동안 환원 처리함으로써 금속상태의 Cu와 Cu⁺ 상태의 산화물인 Cu₂O의 특성 피크를 보임을 확인할 수 있었다. 이로써 결정성의 Cu가 제조되었음을 확인하였다.

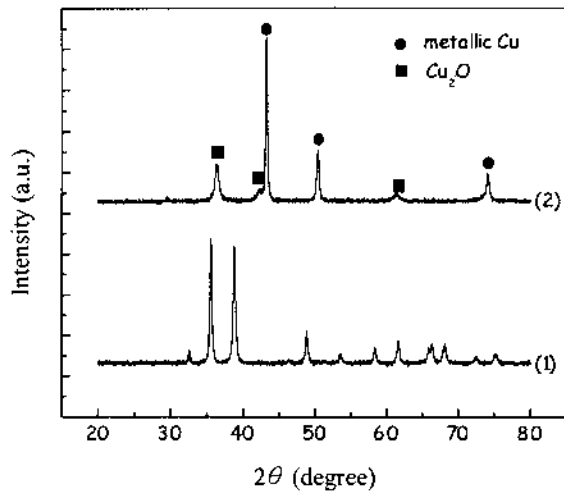


Fig. 6. XRD patterns of CuO_x catalyst. Effect of pretreatment(reduction):
(1) no pretreatment,
(2) pretreatment: 300 °C, H₂, 2hr.

Cu와 CeO₂가 고용체를 이루었는지를 확인하기 위하여, 제조된 촉매의 XRD 결과로부터 CeO₂의 격자상수 값을 계산하여 보았다. Liu 등[7]에 의하면, CeO₂에 Cu가 첨가됨에 따라, 이온반경이 작은 Cu²⁺가 CeO₂ 격자 속으로 들어가 고용체를 형성하기 때문에 CeO₂의 격자상수는 감소되는 것으로 보고하였다. 제조한 촉매의 XRD 분석 결과로부터 CeO₂(111) 격자상수를 계산해 Fig. 7에 도시하였으며, 계산한 값이 일반적인 CeO₂(111)의 격자상수 값, 5.412 Å보다 작음을 확인할 수 있었으며, 또한 격자상수 값이 작은 촉매일수록 반응활성이 우수함을 확인할 수 있었다. 5 wt%와 9 wt% Cu가 담지된 촉매의 경우, CeO₂(111)의 격자상수 값이 차이가 나는 것은 촉매 제조나 전처리 과정 중에 Cu와 CeO₂ 사이에 고용되는 정도의 차이가 생기기 때문으로 생각된다.

환원온도에 따른 반응 실험 후 회수한 촉매의 XRD 분석 결과를 Fig. 8에 도시하였으며, 분석 결과

환원온도가 증가함에 따라 금속상태의 Cu (111) 면에 해당하는 피크가 점차 증가하는 것을 관찰하였다. 즉 환원온도가 증가함에 따라 CeO₂ 표면으로 노출되는 Cu의 양이 증가하는 것으로 생각되나, Fig. 2에서 보는 것과 같이 표면에 노출된 Cu의 양은 반응활성에 아무런 영향을 주지 못하는 것으로 나타났다. Liu와 Flytzani-Stephanopoulos[8]에 의하면, 일산화탄소의 완전산화반응에서, 표면에 노출된 구리의 양과 촉매 활성은 아무런 상관관계가 없는 것으로 보고되었으며, 이는 본 실험의 결과와 잘 일치하였다.

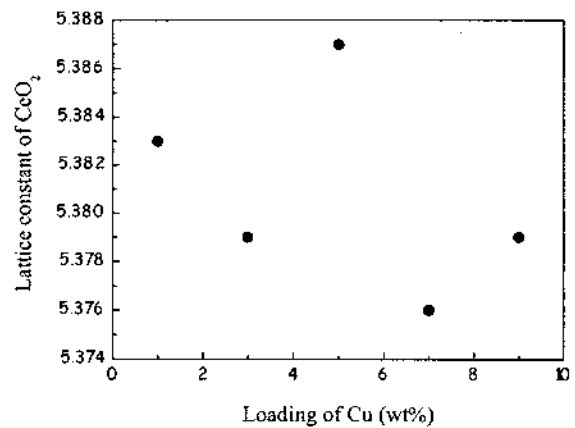


Fig. 7. CeO₂ (111) lattice constant of Cu-CeO₂ catalysts.

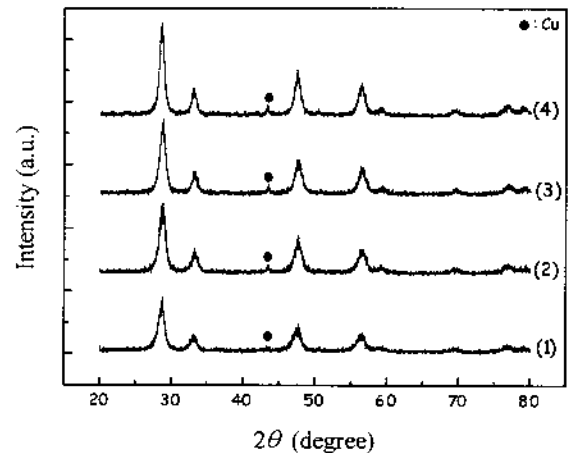


Fig. 8. XRD patterns of Cu-CeO₂ catalysts. Reduction temperature:
(1) 300 °C (2) 400 °C (3) 500 °C (4) 600 °C.

일산화탄소의 선택적 산화반응에 가장 활성이 우수하였던, 7 wt% Cu-CeO₂ 촉매의 TG/DTA 분석

결과를 Fig. 9에 도시하였다. TG/DTA 분석은 7 wt% Cu-CeO₂ 촉매 전구체를 300 °C 수소분위기에서 2시간 환원처리 하여 시료로 이용하였으며, 상온에서 600 °C 까지 5 °C/min의 승온 속도로 공기분위기에서 수행하였다.

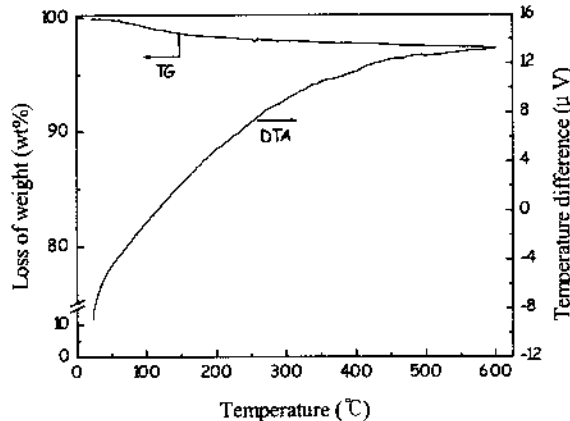


Fig. 9. TG/DTA profile of 7 wt% Cu-CeO₂ catalyst.

실험 결과, 600 °C까지 2.5 wt% 정도의 무게 감량이 있었으며, 200 °C 이하온도에서의 무게 감량은 촉매 전구체 물질로 이용된 nitrate 성분의 제거에 의한 것으로 추정되며, TG/DTA 분석 결과를 살펴보면, 환원된 형태의 금속 Cu가 공기분위기에서 산화되면서 발생하는 무게 증가나 발열피크는 전혀 관찰되지 않았다. 이로부터 Cu가 CeO₂와 화학적으로 안정한 형태, 즉 고용체를 이루고 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 제조한 촉매를 300 °C 수소분위기에서 환원 처리하는 동안 Cu가 CeO₂ 격자 내로 들어가, 고용체를 형성함으로써 일산화탄소의 선택적 산화반응의 활성이 증가하는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

공침-액상산화법으로 제조한 Cu-CeO₂ 촉매는 일산화탄소의 선택적 산화반응에 우수한 활성을 보였으나, 구리의 담지량과 촉매 활성에는 상관관계를 보이지는 않았다. 또한 구리의 담지량이 증가함에 따라 CeO₂의 구조에 변화를 주었으며, 10 nm 이하의 세공의 volume이 증가함으로써 BET 비표면적이 증가하였으나, 평균세공크기는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 촉매 전처리인 환원처리를 통하여 Cu와 CeO₂가 고용체를 형성하였으며, 고용체의 형성으로 인한 Cu와 CeO₂의 화학적인 변화에 의해 일산화탄소의 선택적 산화반응의 활성이 증가하였다.

참 고 문 헌

1. H. Igarashi, T. Fujino, and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, 391, 119(1995).
2. M. J. Kahllich, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, *J. Catal.*, 171, 93(1997).
3. R. J. H. Grisel and B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.*, 199, 48(2001).
4. Lj. Kundakovic and M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 179, 203(1998)
5. C. Lamonnier, A. Ponchel, A. Dhuysser, and L. Jalowiecki-Duhamel, *Catal. Today*, 50, 247(1999).
6. W. Liu and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Chem. Eng. J.*, 64, 283(1996).
7. Y. Liu, T. Hayakawa, K. Suzuki, and S. Hamakawa, *Catal. Comm.*, 2, 195(2000).
8. W. Liu and M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, 153, 304(1995).