

Thermal catalytic de-NOx 공정에서 첨가제가 촉매의 활성에 미치는 영향에 관한 연구

Effect of Additives on Catalytic Activity in Thermal Catalytic De-NOx Process

이진구³⁾ · 김태원²⁾ · 최재순⁴⁾ · 김정호³⁾

이재수³⁾ · 장경욱¹⁾ · 박해경

한서대학교 화학공학과, ¹⁾재료공학과, ²⁾연세대학교 화학공학과,

³⁾제너럴시스템 연구소, ⁴⁾파리6대학 표면반응연구실

(1998년 5월 25일 접수, 1999년 6월 9일 채택)

Jihn-Koo Lee,³⁾ Tae-Won Kim,²⁾ Jae-Soon Choi,⁴⁾ James Kim,³⁾

Jae-Soo Lee,³⁾ Kyung-Wook Jang¹⁾ and Hea-Kyung Park

Dept. of Chem. Eng., Hanseo University, ¹⁾Dept. of Mat. Eng., Hanseo University

³⁾Dept. of Chem. Eng., Yonsei University, ³⁾R&D Center, General System Co., Ltd.

⁴⁾Surface Reaction Lab., Paris VI University

(Received 25 May 1998; accepted 9 June 1999)

Abstract

We studied effect of additives on catalytic activity in thermal catalytic de-NO_x process which was composed of thermal reduction, catalytic reduction and catalytic oxidation stage. Pd-Pt/γ-Al₂O₃ catalysts with the addition of transition metals (Co, Cu, Fe, Ni, W, Zn, Zr) and rare earth metals (Ce, Sr) were prepared by the conventional washcoating method. Those catalysts were characterized by CO pulse chemisorption, ICP, N₂ adsorption, SEM and XRD. The effect of catalyst additives on NO_x removal for diesel emission was studied in thermal catalytic de-NO_x process at reduction temperature (350~500°C), space velocity (5,000~20,000 hr⁻¹) and the engine load (0~120 kW). The concentration of CO, CO₂, NO and NO₂ in the exhaust gas increased with the engine load. On the other hand the concentration of O₂ decreased. The de-NO_x activity of all prepared catalysts increased with respect to high CO and low O₂ level in the thermal reduction stage of the process. Insertion of Ce to Pt-Pd/γ-Al₂O₃ catalyst showed the best activity of all the catalysts under these experimental conditions. De-NO_x catalysts are effective to remove CO in addition to NO_x in the catalytic reduction stage.

Key words : Additives, diesel emission, NO_x, thermal catalytic de-NO_x

1. 서 론

대기 환경오염에 대한 관심은 전 세계적으로 집

중되고 있으며, 고정원과 이동원에서 발생하는 배출
가스중 NO_x를 제거하기 위한 많은 연구가 이루어
지고 있다(Burch and Ramli, 1998; Ozkan *et al.*, 1998;
Inaba *et al.*, 1996).

1990년 미국은 Clean Air Act Amendment에 연안을 출입하는 선박의 NOx 배출규제치를 설정하여 연안수역을 보호하고자 하였다. 따라서 수출입 화물을 운반하는 선박의 출입을 원활히 하기 위하여 NOx 저감 시스템의 개발이 필요하다. 배출가스중 NOx를 제거하기 위해 저질소 연료의 이용, 연소장치 및 연소조건의 개선, 연료 첨가제의 이용 및 촉매 등을 이용한 후처리 시스템이 있다. 전자의 세 기술은 NOx 저감에 한계가 있으며 궁극적으로 촉매를 이용한 후처리 시스템이 가장 효과적으로 규제치를 만족시키는 기술수준에 있다 (Ball and Stack, 1990).

화력발전소 같은 고정원에서 촉매를 이용하여 NOx를 저감하는 기술의 대표적인 것으로 NH₃를 이용하여 선택적으로 NOx를 환원시켜 제거하는 선택적 촉매환원법 (SCR : selective catalytic reduction) 이 상용화되어 이용되고 있다. 그러나 환원제인 NH₃의 slip 문제, 수송, 저장 및 폭발 위험의 문제가 상존하고 있어 현재는 여러 가지 촉매상에서 HC를 환원제로 하여 NOx를 제거하는 연구도 이루어지고 있다 (Heck and Farrauto, 1995; Farrauto *et al.*, 1992). HC의 종류 (CH₄, C₃H₆, CH₃OH), 담체 (Al₂O₃, SiO₂, zeolite) 그리고 활성성분 (귀금속, 전이금속)에 따라서 광범위하게 NOx 전화율이 연구되어졌으며, 이들 촉매중 Cu-zeolite 계열 촉매에 관하여 많은 연구가 이루어지고 있다 (Bamwenda *et al.*, 1995; Tabata *et al.*, 1995).

선박용 엔진중 대부분을 이루고 있는 디젤엔진 배출가스에는 입자상물질이 상당량 존재하며, 산소농도가 10% 이상으로 산소농도가 1% 이하인 가솔린엔진 배출가스중의 오염물 저감에 이용하는 삼원 촉매를 적용할 수 없다. 또한 최근 연구되고 있는 zeolite 담체의 경우 H₂O와 SO₂에 약하여 상용화에 어려움이 있다 (Kim and Nam, 1995; Li and Amor, 1992). 따라서 선박용 디젤엔진 배출가스중 NOx 규제치를 달성하기 위하여 촉매와 공정을 적절히 혼합하여 이용하는 시스템의 개발이 바람직하다.

본 연구에서는 촉매상에서 NOx 제거를 원활히 하기 위하여 산소농도를 1% 이하로 줄이기 위한 공정을 사용하였다 (박혜경과 장경욱, 1998). 이 TCDN (thermal catalytic de-NOx) 공정중 연소 환원공정에 가격이 저렴하고 쉽게 구할 수 있는 디젤유를 디젤

엔진 배출가스와 혼합 연소시켜 산소농도를 1% 이하로 줄이고 여기서 불완전 연소된 HC, CO 그리고 H₂를 환원제로 이용하여 촉매 환원공정에서 NOx를 제거하였다. 사용된 촉매는 Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매이며 첨가제 (Ce, Co, Cu, Fe, Ni, Sr, W, Zn, Zr)를 첨가하여 촉매 환원공정의 온도에 따른 de-NOx 효율을 연구하였으며, CO 화학흡착을 행하여 금속 활성점의 수 및 NOx 전화율을 계산하여 첨가제의 첨가가 de-NOx 활성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매의 제조

본 연구에 사용된 촉매제조를 위한 시약으로는 Pd의 경우 PdCl₂ 용액 (PGP)을, Pt의 경우 H₂PtCl₆ 용액 (PGP)을 사용하였다. 또한 Ce(C₂H₃O₂)₃ (Rhône-Poulenc), Co(NO₃)₂ · 6H₂O (덕산), Cu(NO₃)₂ · 6H₂O (Shinyo), FeCl₃ · 6H₂O (Kanto), Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (덕산), Sr(NO₃)₂ · 6H₂O (덕산), (NH₄)₂WO₄ (Aldrich), Zn(NO₃)₂ · 6H₂O (Shinyo), Zr(NO₃)₂ · 6H₂O (Shinyo)를 첨가제의 전조물로 사용하였다. 담체는 비표면적 303 m²/g, 밀도 0.526 g/cm³인 γ -Al₂O₃ (Procatalyse)를 사용하였다. 지지체로는 재질이 cordierite이고, cell 크기 200 cells/m²의 벌집형 지지체 (Corning)를 사용하였다. 그림 1에는 촉매의 제조공정을 나타내었다. 촉매의 제조과정은 담체인 γ -Al₂O₃와 첨가제의 전조물 (γ -Al₂O₃ 기준 5 wt%)을 de-ionized water에 섞어 4 μ m 이하로 ball mill (Sweco)에서 분쇄한 다음 24시간동안 안정화시켜 첨가제가 γ -Al₂O₃ 표면에 충분히 doping 되도록 하였다. 다음 24시간동안 110°C에서 건조시킨 후 2시간동안 550°C에서 소성시켰다. 이 분말과 Pd와 Pt 용액 (γ -Al₂O₃ 기준으로 Pt 1 wt%, Pd 2 wt%)을 de-ionized water에 섞고 점도 및 solid%를 맞추어 지지체에 washcoating 시킨 후 24시간동안 110°C에서 건조시킨 다음 2시간동안 450°C에서 소성시켰다. Washcoating에서 남은 슬러리를 교반하면서 건조한 후, 다시 24시간동안 110°C에서 건조시킨 다음 2시간동안 450°C에서 소성시켜 촉매의 특성분석에 사용하였다. 표 1에는 제조된 촉매의 표기와 ICP-OES (Optima 3000XL, Perkin Elmer)로 분석된 제조 금속성분의 wt%를 나타내었다.

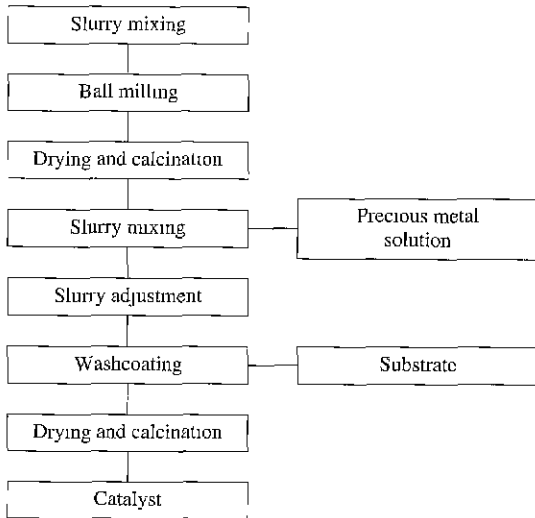


Fig. 1. Procedure of catalyst preparation.

Table 1. Metal content of prepared catalysts.

Catalyst	Metal content (wt%)*		
	Pd	Pt	Additive
Ce/Pd-Pt/ γ -Al ₂ O ₃	1.989	0.981	5.164
Co/Pd-Pt/ γ -Al ₂ O ₃	1.947	0.975	4.981
Cu/Pd-Pt/ γ -Al ₂ O ₃	2.054	0.998	4.756
Fe/Pd-Pt/ γ -Al ₂ O ₃	1.992	0.987	4.872
Ni/Pd-Pt/ γ -Al ₂ O ₃	2.128	1.051	4.923
Si/Pd-Pt/ γ -Al ₂ O ₃	1.974	0.964	4.737
W/Pd-Pt/ γ -Al ₂ O ₃	1.995	0.978	4.985
Zn/Pd-Pt/ γ -Al ₂ O ₃	2.032	1.027	5.042
Zr/Pd-Pt/ γ -Al ₂ O ₃	1.893	0.963	4.891
Pd-Pt/ γ -Al ₂ O ₃	1.936	0.952	-

* Calculated based on γ -Al₂O₃

2.2 촉매의 분석

담지된 금속성분을 정량분석하기 위하여 ICP-OES를 이용하였다. 불산과 왕수를 1:4의 비율로 혼합한 용매에 시료를 녹여 200배 1,000배로 희석하여 분석하였다. 촉매의 비표면적은 surface area analyzer (ASAP 2010, Micromeritics)를 이용하였다. -77°C의 온도에서 질소를 흡탈착하여, BJH 식에 의한 탈착시 비표면적 분석 결과 제조된 촉매 모두 300±20 m²/g으로 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 기공분포 또한 담체만의 기공에 비하여 미세기공이 약간 감소함을 알 수 있었다. XRD (X-ray diffracto-

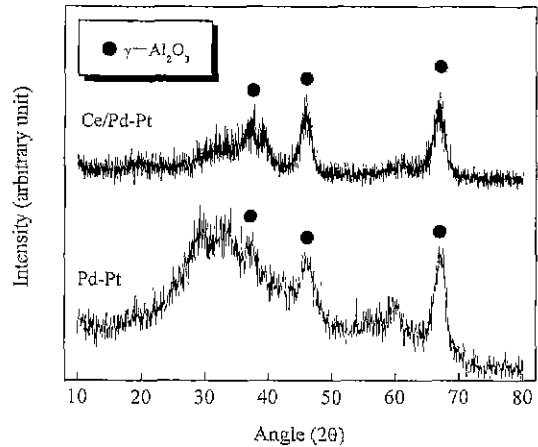


Fig. 2. XRD spectra of γ -Al₂O₃ supported catalysts.

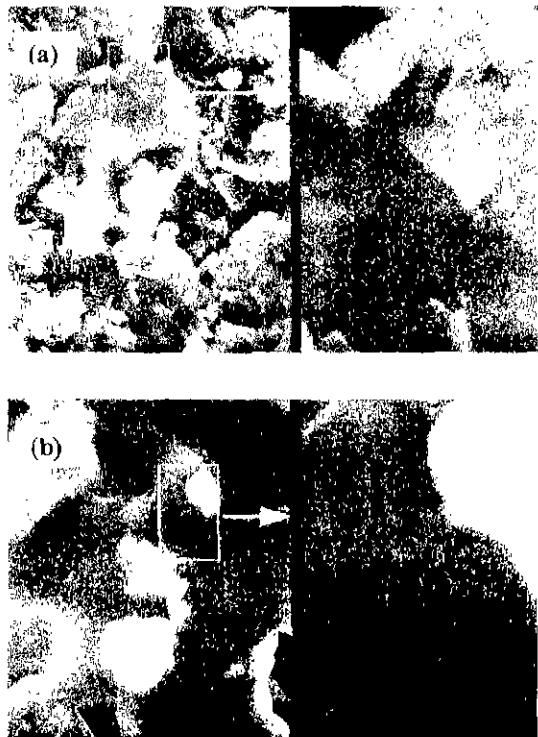


Fig. 3. SEM photographs of (a) Ce/Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ and (b) Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. (Left ×4,000, right ×20,000)

meter, Dmax IIA, CuK α ₁, Rigaku) 분석 결과중 Ce/Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ 및 Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매의 spectra를

Table 2. The relation between CO uptake and de-NOx activity over prepared catalysts.

Additives	CO uptake (mmol g ⁻¹ cat ⁻¹)	NOx conversion rate** (mmol g ⁻¹ cat ⁻¹ hr ⁻¹)
Ce	0.135	1.45
Co	0.124	1.24
Cu	0.059	1.26
Fe	0.107	1.06
Ni	0.102	1.15
Sr	0.136	0.85
W	0.113	0.96
Zn	0.102	0.81
Zr	0.133	1.32
-	0.115	1.12

The symbols are the same as in Table 1.

* g_{cat} means only γ-Al₂O₃ weight

** At the standard condition of Table 4

그림 2에 나타내었다. 촉매의 결정구조를 확인한 결과, 대부분의 촉매들이 γ-Al₂O₃만의 peak와 거의 일치하였으며 담지된 금속 물질의 peak는 확인하기 어려웠다. 이로부터 담지된 귀금속 및 첨가제 금속은 γ-Al₂O₃ 표면에 4nm 이하의 결정의 크기로 잘 분산되어 담지되었음을 확인할 수 있었다. 그림 3에 SEM (scanning electron microscope, H600, Hitachi) 분

석 결과를 나타내었다. Ce/Pd-Pt/γ-Al₂O₃ 및 Pd-Pt/γ-Al₂O₃ 촉매를 4,000배, 20,000배로 확대하여 나타내었다. 사진으로부터 γ-Al₂O₃는 지지체에 wash-coating 되어 있으며 비교적 규칙적인 입자의 크기로 담지된 금속도 잘 분산되어 있는 것으로 사료된다. 제조된 촉매의 활성점의 수를 알아보기 위해 CO 화학흡착 (TPD/TPR 2900, Micromeritics) 실험을 행하였다. 먼저 석영반응기에 시료를 100 mg 충전하고, He를 40 cm³/mm의 유량으로 450°C까지 승온하여 2시간 유지하여 세정한다. 다음 상온에서 0.1 cm³ 정량을 pulse로 주입하여 포화흡착 되었을 때의 흡착량을 계산하여 표 2에 나타내었다.

2.3 반응실험

본 연구에서 이용된 TCDN 공정 (Bell, 1991)을 그림 4에 나타내었다. TCDN 공정은 크게 연소 환원, 촉매 환원, 촉매 산화공정의 3가지로 나뉜다. 상용 디젤엔진 (MD136T, 140 kW, 대우중공업) 동력계 (dynamometer)에서 부하 (25 kW, 40 kW, 75 kW, 120 kW)가 조절되어 나온 가스는 TCDN 공정의 연소 환원공정 (thermal reduction)으로 들어간다.

이 연소 환원공정에서 디젤유를 산소농도에 따라

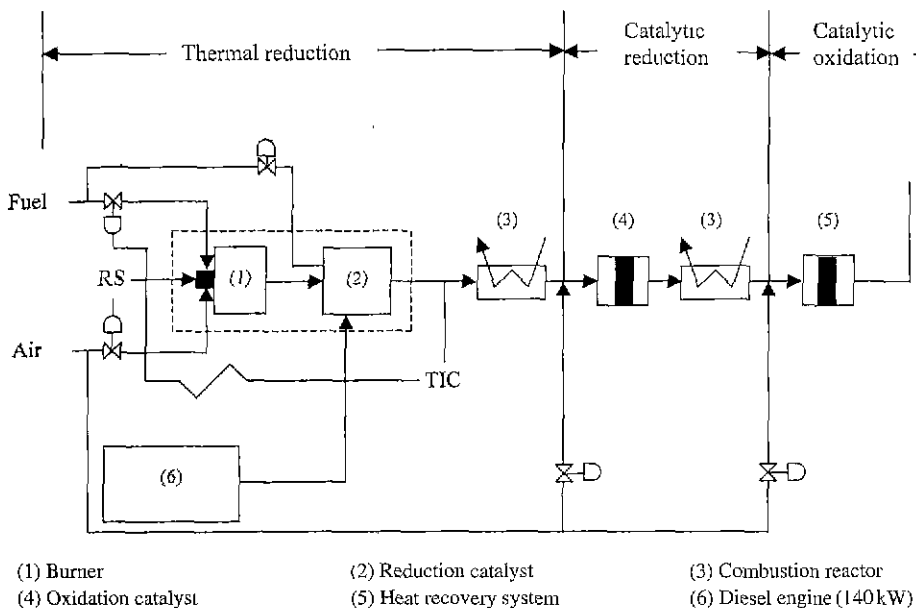


Fig. 4. Schematic diagram of thermal catalytic de-NOx process.

Table 3. Operating and standard condition.

Variable	Operating condition	Standard condition
Space velocity (hr ⁻¹)	5,000 ~ 20,000	10,000
Engine load (kW)	0 ~ 120	40
Reduction temperature (°C)	350 ~ 500	400
Oxidation temperature (°C)	200 ~ 230	210
CO concentration (ppm)	800 ~ 2,000	1,600
SO ₂ concentration (ppm)	100 ~ 400	200
O ₂ concentration (%)	0.5 ~ 2.5	0.57

조절하여 가스와 함께 연소시켜 산소농도를 1% 이하로 맞추게 된다. 이 때 연료를 미세하게 분사시켜 주기 위하여 atomizer의 spray cone angle, discharge port 등을 설계하였다. Flame stabilizer는 연소실 내에서 연소가스의 재순환 방식을 이용한다. Burner의 내부순환지역은 연료분사기의 위치와 연료분사기에 유입되는 공기의 양에 따라 조절가능 하므로 burner의 연료/공기비를 최적상태로 유지할 수 있다. 또한 연소 환원공정에 사용되는 burner는 high energy burner 형태로 난류흐름설계를 바탕으로 vortex 흐름형태를 가져 연료와 공기의 혼합을 극대화하면서 CO의 생성을 통제하는 동시에 열효율을 높인다.

연소 환원공정에서 burner의 온도가 816°C 정도 유지될 때 엔진을 작동시켜 연료의 압력이 5.6 kg/cm²이 되도록 조정한다. CO 출구 조정기에서는 CO를 500~1600 ppm으로 자동조정한다. TCDN steam만으로 fuel oil atomization이 정상운전 되도록 한다.

연소 환원공정에서 발생한 CO, H₂, HC 등이 촉매 환원공정에서 환원제로 작용하여 NOx를 저감시키며 미연소 CO, HC 등은 그 다음 공정인 촉매 산화공정에 의해 산화되어 제거되는 것이다. 본 연구의 조작 조건과 표준 조건을 표 3에 나타내었으며 반응변수로는 촉매 환원공정의 온도 및 접촉시간 그리고 연소 환원공정에서 발생한 CO와 O₂의 농도에 따른 de-NOx 효율 등을 선정하였다. 가스의 분석을 위하여 NO, NO₂ 분석을 위한 gas analyzer (Luminescent 200, Thermal Convertor 501, Air Pollution Instrument)와 CO, CO₂ 및 O₂ 분석을 위한 flue gas analyzer (KM Quintox portable flue gas analyzer, Kane International)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 디젤엔진 동력계 및 연소 환원공정

디젤엔진의 부하를 변화시킬 때마다 가스의 조성에 변화가 나타나며 이를 표 4에 나타내었다. 부하가 높아질수록 CO, CO₂, NO, NO₂의 양은 증가하나 O₂의 양은 감소함을 알 수 있었다. 이는 부하가 클수록 엔진 연소실의 온도는 증가하고 이에 따라 NOx 발생 mechanism 중의 하나인 thermal NOx의 생성이 증가하며 A/F(air/fuel)비의 감소로 인해 O₂의 감소가 일어난 것으로 사료된다. 연소 환원공정에서는 디젤엔진의 가스중 포함된 17%의 O₂ 농도 (부하 40kW)를 디젤유와 공기량을 조절하여 연소

Table 4. Effect of engine load on exhaust gas composition.

Engine load (kW)	Composition	CO (ppm)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	O ₂ (%)
Unload		213	2.1	312	25	13.3
25		239	3.4	142	25	21.2
40		256	5.0	623	59	16.5
75		352	5.1	963	52	13.2
120		421	5.2	1,151	61	10.4

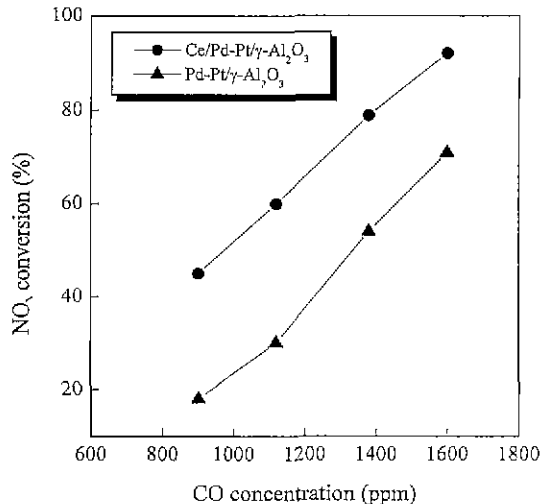


Fig. 5. Effect of CO concentration on NOx conversion. Reaction condition is showed at Table 4.

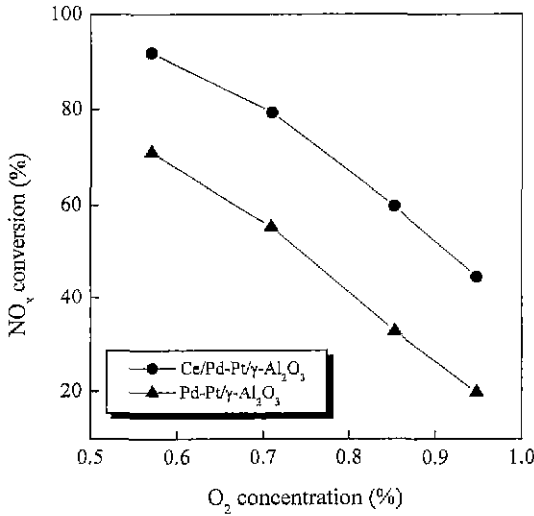


Fig. 6. Effect of O₂ concentration on NO_x conversion. Reaction condition is showed at Table 4.

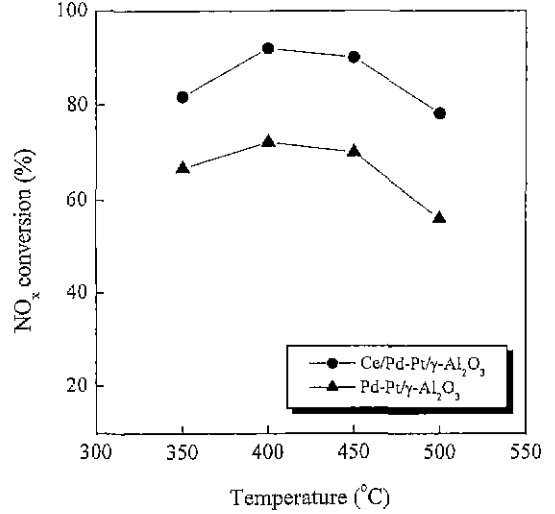


Fig. 7. Effect of reduction temperature on NO_x conversion. Reaction condition is showed at Table 4.

실에서 가스와 연소시켜 1% 이하로 줄이게 된다. 이 과정에서 생성된 CO 농도는 줄어든 O₂ 농도와 함께 de-NO_x 효율에 영향을 주게되며 Ce/Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ 및 Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매 상에서의 영향을 그림 5, 6에서 나타내었다. CO의 농도가 증가할수록 또는 O₂의 농도가 감소할수록 de-NO_x 효율이 증가함을 알 수 있었다.

3.2 촉매 환원공정

촉매 환원공정의 환원온도를 350~500°C로 변화시키면서 Ce/Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ 및 Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매 상에서 반응실험한 결과 de-NO_x 및 CO 전환율을 각각 그림 7, 8에 나타내었다. 환원온도는 올릴수록 대부분 촉매의 경우 de-NO_x 효율이 증가하다가 감소함을 보여주었다. 표 2의 표준 조건에서 de-NO_x 효율은 Ce이 첨가된 촉매가 제일 높았고 그 다음 Zr>Cu>Co>Ni>무첨가>Fe>W>Sr>Zn이었다. Fe, W, Sr 그리고 Zn 촉매의 경우 오히려 첨가제를 첨가하지 않은 촉매보다 활성이 더 낮음을 알 수 있었다. Ce를 첨가하면 Pd과 Pt이 고온에서 agglomeration되지 않도록 하여 열적 안정제 역할을 한다. 따라서 촉매의 실활이 적어 초기활성을 그대로 유지함을 알 수 있다.

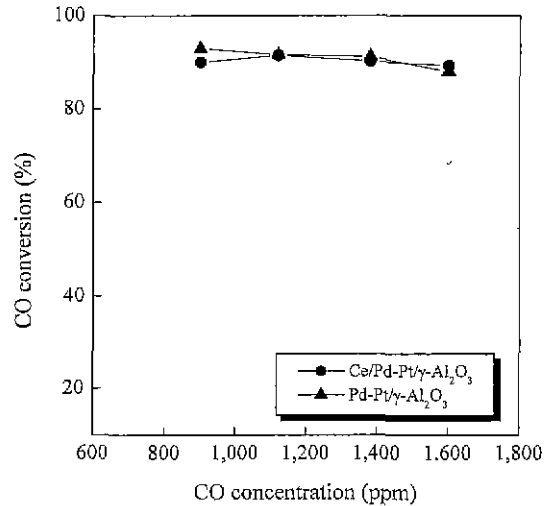


Fig. 8. Effect of CO concentration on CO conversion. Reaction condition is showed at Table 4.

촉매의 metal site를 정량하기 위해 CO 화학흡착을 행하여 나온 CO 흡착량은 Sr을 첨가한 촉매가 제일 높았고 그 다음 Ce>Zr>Co>무첨가>W>Fe>Ni, Zn>Cu이었다. CO 화학흡착량과 de-NO_x 효율이 일치하지 않으면 촉매의 활성점의 수를 정량할 수는 없었다. 즉 CO가 흡착한 촉매의 metal

site가 전부가 활성점은 아님을 알 수 있었으며, 첨가제가 첨가되어 Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ 촉매의 활성을 확실히 변화시켰음을 확인할 수가 있었다.

그림 8에서 보면 Ce/Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ 및 Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 CO의 농도에 관련없이 80% 이상의 CO 전화율을 보였다. CO 흡착량과 전화율의 상관관계도 찾기 어려웠다. 촉매 환원공정에서 NOx 외에 CO도 제거함을 알 수 있었다.

3.3 촉매 산화공정

촉매 산화공정은 촉매 환원공정을 통과한 미연소 CO 및 HC를 산화시켜 최종 처리한 후 가스를 대기로 내보내게 된다. 사용된 촉매는 Pt 1 wt%가 담지된 γ -Al₂O₃ 촉매를 이용하였으며 산화온도를 200~230°C로 변화시키며 따라서 실험하였다. 촉매 연소공정에서 산소농도를 1% 이하로 줄임에 따라 촉매 환원공정에서 CO, HC 및 NOx를 상당량 제거할 수 있다. 따라서 촉매 산화공정에서는 200ppm 이하의 CO가 인입되었으며, CO 전화율이 거의 80% 이상이었다. 본 공정은 고정원에서 발생하는 NOx 제거 및 CO 제거에도 효율이 뛰어난을 알 수가 있었고 촉매자체로 해결하기보다는 촉매와 공정이 혼합되어 해결하는 아주 우수한 공정이라 할 수 있겠다.

4. 결 론

본 연구 조건에서 디젤 동력계와 TCDN 공정을 이용하여 촉매 환원공정의 Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 첨가제를 첨가하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 연소 환원공정에서 발생된 CO의 농도가 클수록 O₂의 농도가 낮을수록 제조된 촉매상에서 de-NOx 활성이 우수함을 알 수 있었다.

2. Pt-Pd/ γ -Al₂O₃에 첨가한 여러 가지 첨가제중 Ce를 첨가한 경우 de-NOx 활성이 제일 뛰어난을 알 수 있었다.

3. 촉매 환원공정에서 de-NOx 촉매는 NOx 이외에도 CO를 상당량 제거하였다.

감 사

본 과제는 1997년도 통상산업부지원 공업기반기

술과제에 대한 연구(선박용 NOx 후처리 시스템 개발)의 일환으로 수행되었습니다. 이에 심심한 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 박해경, 장경옥(1998) TCDN (thermal catalytic de-NOx) 공정을 이용한 상용 디젤 선박용엔진의 NOx 저감에 관한 연구. 환경공학. 20, 1305-1314.
- Inaba, M., Kintaichi, Y., Haneda, M., and Hamada, H. (1996) Silica-supported cobalt catalysts for the selective reduction of nitrogen monoxide with propene, Catal. Lett., 39, 269-274.
- Burch, R., and Ramli, A. (1998) A kinetic investigation of the reduction of NO by CH₄ on silica- and alumina-supported Pt catalysts, Appl. Catal. B, 15, 63-73
- Ozkan, U.S., Kumthekar, M.W., and Karakas, G. (1998) Characterization and temperature-programmed studies over Pd/TiO₂ catalysts for NO reduction with methane, Catal. Today, 40, 3-14
- Bail, D., and Stack, R. (1990) Catalyst considerations for diesel converters, SAE 902110
- Heck, R.M., and Farauto, R.J., Catalytic Air Pollution Control, Van Nostrand Reinhold, USA, 166pp.
- Farrauto, R.J., Heck, R.M., and Speronello, B (1992) Environmental catalysts, Chem. Eng. News. 70(36). 34-44.
- Bamwenda, G.R., Ogata, A., Obuchi, A., and Oi, J.A. (1995) Selective reduction of nitric oxide with propene over platinum-group based catalysts: Studies of surface species and catalytic activity, Appl. Catal. B, 6, 311-323.
- Tabata, M., Tsuchida, H., Miyamoto, K., Yoshinari, T., Yamazaki, H., Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M., and Ito, T. (1995) Reduction of NOx in diesel exhaust with methanol over alumina catalyst, Appl. Catal. B., 6, 169-183.
- Li, Y., and Armor, J.N. (1992) Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen. Appl. Catal. B, 1, L31-L40.
- Kim, M.H., and Nam, I.S (1995) Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by hydrocarbon over mordenite-type zeolite catalysts, Appl. Catal. B, 6, 297-310.
- Bell, R.D. (1991) Overview of Hybrid Low NOx Process, Petrocon, USA. 1pp.