



휘발성 유기염소화합물의 촉매연소 연구

이건주[†]

상지대학교 환경공학과

(2006년 2월 27일 접수, 2006년 3월 23일 채택)

The study of catalytic combustion of VOCs

Keon-Joo Lee[†]

Department of Environmental Engineering, Sangji University, wonju, Korea

ABSTRACT

In this study, it was studied that the removal rate of VOC by the catalytic combustion. The combustion temperature was changed by the contact type of VOC(space velocity and catalyst depth) and the space velocity (SV) was defined by the rate of gas volume flow rate (Q, m³/hr) over volume (V, m³) of catalyst (SV=Q/V). The space velocity of catalytic combustor is maintained 10,000~50,000hr⁻¹. it was studied that the conversion rate of VOC by the catalytic combustion. The combustion temperature was changed by the contact type of VOC and catalyst and the space velocity was defined by the rate of gas volume flow rate over volume of catalyst. The VOC which pass thru the heat exchanger was measured by the hydro ionic detector and measured the VOC removal rate by the activated catalyst in the reaction temperature range of 373K-423K. The removal rate was measured over 100 times. In the automobile painting booth The VOC concentration was 63.37ppm and the removal rate was 70 % at 373K and 78.92% at 423K. The removal rate was increased as increased the temperature.

Keywords : catalytic combustion, reaction rate, VOC, temperature, conversion

초 록

본 연구에서는 휘발성 유기 화합물의 촉매연소에 의한 제거 반응에 대하여 조사 하였다. 촉매와 VOC의 접촉형태(공간속도 및 촉매층의 높이)에 따라 완전연소온도가 조금씩 달라지며 공간속도

[†]Corresponding author (kjoolee@mail.sangji.ac.kr)

(SV)는 처리가스의 유량(Q, m³/hr)을 촉매 층의 부피(V, m³)로 나눈 값(SV=Q/V)을 나타내는 값으로, 촉매연소 장치에서는 보통 10,000~50,000 hr⁻¹을 유지한다

열교환기를 통한 VOC는 수소염 이온화 검출기를 통하여 농도를 측정하였으며 반응온도는 373K-423K에서 촉매를 활성화 시켜 VOC 농도의 제거효율을 측정하였다. 농도측정은 100회 이상하여 제거효율을 조사 하였다. 자동차 도장시설에서 VOC 배출농도는 63.37 ppm 이며 373K 촉매 활성화시 제거율은 평균 70% 이며 423K 촉매 활성화시 제거효율은 78.92% 이었다. 반응농도가 증가할수록 제거효율은 증가하는 경향이였다.

핵심용어 : 촉매연소, 반응속도, 휘발성유기화합물, 온도, 전환율

1. 서론

페인트 제조, 인쇄, 자동차 도장, 일반 도장 및 금속과 플라스틱의 코팅 공장과 같이 유기용제를 사용하는 곳에서는 제품의 생산 과정에서 필연적으로 유기용제를 대기로 배출하게 된다. 이와 같이 산업 공정에서 대기로 배출되는 유기용제를 통칭하여 휘발성 유기화합물(volatile organic compound, VOC)이라 부르는데, 공정의 특성으로 인하여 대부분의 경우, 낮은 온도로 존재한다. 비록 휘발성 유기화합물이 낮은 농도로 존재하지만 암의 유발과 같이 인체에 상당한 피해를 주며, 태양광선을 받아 질소산화물과 반응하여 광학적 스모그를 생성하고, 지구온난화와 오존층을 파괴하여 국제적인 환경문제로 인식된 지 오래되었다¹⁻⁴⁾.

국내에서는 1995년 12월 대기환경보전법을 개정하여 VOC의 관련 근거를 마련하였고, 이에 따라 1999년부터 대기환경보전법 제 28조의 2규정에 의하여 지정된 대기환경규제지역에 대하여 휘발성 유기화합물을 규제하도록 하고 있다. 1997년 12월에 대기환경보전법 시행령을 개정하여 규제대상 휘발성 유기용제의 범위를 확대 강화하였으며, 1996년에는 여천산단지역 대기보전특별종합대책을 고시하고, 1997년에는 울산온산 산업단지 지역

대기보전특별종합대책을 고시하여 휘발성 유기화합물을 규제하기 시작하였으며, 2002년부터 전체 산업공정에 대하여 규제를 하도록 하고 있다.

국립환경연구원의 VOC 배출량 조사에 따르면 우리나라에서 배출되는 휘발성 유기화합물의 배출량은 연간 67만톤 정도 되는데, 배출 시설별로 구분하면 [Table 1]과 같다. 표에서 보는 바와 같이 도장산업의 배출량이 46.2%로 가장 큰 비중을 차지하고 있으며, 자동차 등의 교통수단이 그 뒤를 이어 34.5%를 차지하고 있다⁵⁻⁶⁾.

직접연소 장치가 다양한 VOC를 처리하는 장치로 널리 사용되어 왔지만 운전비(연료비)가 많이 소요된다. 이 단점을 보완하는 방식으로 촉매연소 장치가 개발되었다. 촉매 연소식의 탈취장치는, 직접연소식과 비교하여 장치가 compact하다. 직접연소장치에서는 연소온도를 750℃이상으로 유지해야 하지만, 촉매연소 장치에서는 연소실(촉매층)의 온도를 350℃정도로 유지하여도 완전연소가 가능하다. 이와 같이 촉매연소 장치는 연소온도가 낮기 때문에 연료비를 획기적으로 줄일 수 있고, 장치의 제작에서도 내열재료가 필요하지 않으므로 장치제작비를 줄일 수 있고, 반응온도가 낮아도 높은 제거효율을 얻을 수 있으며, 연소과정에서 NO_x가 발생되지 않는다. 그러나 VOC중에 촉매를

[Table1] The amount of VOCs in korea (unit : 1000ton/year)

Source	total	painting	Auto	gas station	Oil storage	ink	pavement	dry cleaning
Amount	667	308	230	40	31	22	22	14
(%)	100	46.2	34.5	6.0	4.6	3.3	3.3	2.1

열화(피독)시키는 물질이 있으면 사용할 수 없으므로 적용 범위가 한정되어 있고, 촉매의 교환에 많은 비용이 필요하다.

촉매연소장치에서는 처리하고자 하는 VOC에 적합한 촉매의 선정, 촉매층과 관련된 공간속도, 촉매의 열화대책 등 장치의 설계에서 촉매와 관련된 인자의 결정이 중요하다. [Table 1]은 백금촉매를 사용하였을 때 VOC의 종류에 따른 착화온도와 촉매연소 온도를 비교하여 나타낸 것이다. 촉매연소에서는 VOC가 화학반응에 의해 이산화탄소와 물로 전환되기 때문에 분자의 구조에 따라 완전연소 온도가 다르다는 것을 알 수 있다.

같은 화학구조에서는 분자량이 클수록 연소가 쉽게 일어나고, 결합의 종류에 따라 연소반응은 삼중결합>이중결합>단일결합>고리화합물>방향족 화합물 순서로 낮은 온도에서 일어난다.

[Table 2]에서 보인바와 같이 VOC의 종류에 따라 연소온도가 결정되지만, 촉매와 VOC의 접촉 형태(공간속도 및 촉매층의 높이)에 따라 완전연소 온도가 조금씩 달라진다. 공간속도(SV)는 처리

가스의 유량(Q, m³/hr)을 촉매 층의 부피(V, m³)로 나눈 값(SV=Q/V)을 나타내는 값으로, 촉매연소 장치에서는 보통 10,000~50,000 hr⁻¹을 유지한다. 공간속도가 증가함에 따라 촉매연소 개시온도는 증가하지 않지만, 완전연소 온도가 증가하므로 공간속도가 높게 설계되면 촉매연소실의 온도를 높게 설정하여야 한다. 또한 같은 공간속도에서 촉매층의 두께가 증가하면 압력손실이 증가하지만, 완전연소 온도는 약간 감소하는 것으로 알려져 있다⁷⁻⁹⁾.

연소촉매로 코발트, 망간, 구리 및 니켈 산화물의 사용이 가능하나, 대부분의 경우 백금, 팔라듐과 같은 귀금속이 많이 사용하고 있다. 귀금속의 경우 내열온도가 낮아 사용에 제한을 받는 경우가 많이 있으나, 최근에는 귀금속 촉매의 내열특성을 강화시킬 수 있는 post-coating기술이 발달하여 VOC 처리에서 온도의 제한이 적어지고 있다. 촉매의 제조에서 귀금속의 표면적을 넓혀 VOC와 접촉을 좋게 하기 위하여 알루미늄, 코티어라이트, 플라이트와 같은 지지체가 사용된다. 지지체는 구형, 발포형,

[Table2] The Ignition and Combustion Temperature of VOCs

material	direct combustion	catalytic combustion	
	ignition temp(C)	starting temp(°C)	com combustion temp(°C)
hydrogen	510	20	20
methane	615	380	450
prophane	-	210	250
benzene	700	180	300
toiuene	552	160	240
sylene	482	160	270
phenol	700	180	330
methanol	464	20	150
ethanol	450	100	300
buthanol	343	150	250
form aldehyde	-	40	130
acetone	650	130	250
MEK	516	145	300
MIBK	-	170	320
CH ₃ COOH	427	217	300
NH ₃	651	210	240

하니컴형 등이 있는데, 장치에 압력 손실을 적게 주는 하니컴 형태의 지지체가 많이 사용된다¹⁰⁻¹²⁾.

촉매연소 장치에서 촉매의 구입비용이 장치의 제작에서 중요한 부분을 차지하고 있으므로, 촉매의 열화를 방지하고 내구성을 향상시키는 것이 매우 중요하다. VOC의 농도가 높거나 연소실의 온도제어가 불량하여 연소실의 온도가 규정된 온도보다 올라가면 잘 분산된 귀금속이 서로 뭉쳐 입자의 크기가 커짐으로써, 촉매의 활성이 떨어지므로 연소실의 온도제어가 매우 중요하다. 미세먼지, 타르 또는 오일미스트등도 촉매표면을 덮어 활성을 떨어뜨리므로 이 경우에는 전처리제를 설치하는 것이 필수적이다. 또한 VOC에 할로젠 화합물 또는 황 화합물 등이 낮은 농도로 존재하면 일시적으로 피독되었다가 이들이 없어지면 활성을 다시 회복하지만, 농도가 높은 경우 영구 피독되므로 촉매의 변경과 같은 특별한 대책이 요구된다¹³⁻¹⁵⁾.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험방법

일산 GM 대우자동차정비소 내에 있는 도색장에서 실시를 하였으며, 자동차 도색장은 가로 4m 세로 7m이며, 바닥부분에 환풍기가 설치되어 있다.

실험은 도색장 내부에 바닥에 있는 환풍기 부분에 1/4in 측정관을 연결하고, 측정관은 다시 DWG of Portable Type VOC System에 연결이 되어 있다.

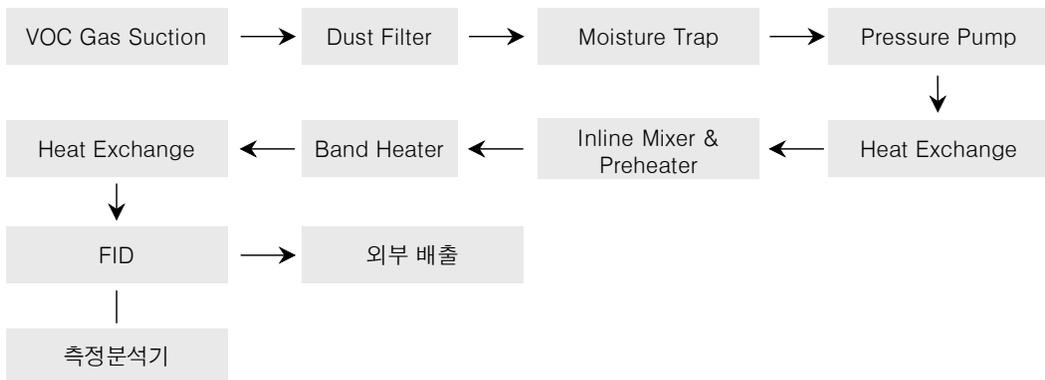
DWG of Portable Type VOC System 장치도는 [Fig. 1]과 같고, Band Heater에 촉매가 설치되어 있으며, 온도조절은 0℃~350℃까지 조절을 할 수 있다. Moisture Trap에는 실리카겔을 넣어서 흡입시 들어오는 수분을 제거한다. Dust Filter는 흡입시 포함되는 분진을 제거하고, Pressure Pump는 최고 분당 33L를 흡입할 수 있다.

Heat Exchange를 통과한 가스는 수소를 사용하는 수소염 이온화 검출기를 통하는데, 이때 흡입되는 유량은 분당 1liter이며, 나머지는 외부로 배출이 된다. 본 실험에서는 흡입유량을 15liter/min으로 하였으며, 수소염 이온화 검출기에 사용되는 수소압은 150psi로 하였다. 수소염 이온화 검출기를 통과한 가스는 외부로 배출되며, 이때 수소염 이온화 검출기에 연결된 측정장치에 의해 농도가 표시된다. 실험은 원가스 농도를 측정하고, 100℃와 150℃에서 촉매를 활성화 시켜서 제거 효율을 알아보았다. 농도 측정시 100회 이상 측정을 하고, 그 평균값을 구해서 제거 효율을 알아보았다.

분석 대상 가스는 자동차도장공장에서 사용되는 페인트에서 발생되는 VOCs(휘발성 유기화합물)이다.

2.2 실험장치 구성도

[Fig. 2]와 같이 VOC 가스를 흡입하여 분진 필터를 통과한 VOC 는 G.C.를 이용하여 농도변화를 측정하였다.



[Fig.1] The block diagram of the experiment.

3. 결과 및 고찰

촉매연소기에서 사용되는 촉매체는 활성물질인 촉매와 이것을 담지하는 지지체로 이루어지는데, 촉매연소기에서 이 두 가지 물질의 선정이 매우 중요하다. 촉매는 가능한 낮은 온도에서 연료/공기의 혼합물을 착화시켜야 하고, 많은 유량에서 공기의 예열을 적게 하여도 완전연소가 이루어질 수 있도록 충분히 활성이 높아야 한다. 지지체는 높은 비표면적을 유지하고, 압력강하가 작아야 하며, 열충격에 대한 저항이 커야 하고, 높은 온도에서 사용할 수 있어야 한다.

완전연소에 사용되는 촉매에는 γ - Al_2O_3 와 같은 다공성의 담체에 백금, 팔라듐, 로듐과 같은 귀금속을 담지시켜 만든 단일금속 촉매, 귀금속에 조촉매로서 다른 금속을 첨가하여 만든 이원금속 촉매, 금속산화물 또는 복합산화물을 직접 촉매로 이용하거나 지지체에 담지시킨 담지촉매 및 복합산화물을 spinel 또는 perovskite 구조로 만든 촉매 등이 있다. 이들 중에서 백금과 팔라듐이 촉매연소 반응에서 활성이 좋아 많이 이용되고 있다. 이들은 금속산화물에 비하여 탄화수소의 산화반응에서 높은 활성을 갖고, 낮은 온도에서 활성이 쉽게 저하되지 않으며, 500°C이하 온도에서도 황 피독 현상이 적다. 또한 이들 귀금속들은 다양한 지지체(γ -알루미나가 washcoat된 하니컴 또는 알루미나 매트)를 이용하여 분산도가 좋은 촉매를 쉽게 만들 수 있으며, 작은 약(0.1~0.5wtp)이 담지되어도 연소반응에서 높은 활성을 보인다. 그러나 이들 귀금속들은 500°C~900°C에서 소결 되어 활성을 잃기 때문에 이를 극복하기 위해 다양한 washcoat 물질과 기술이 개발되고 있다.

한편 가격이 비싼 귀금속 촉매를 대체하기 위하여, 비교적 가격이 저렴한 촉매로서 perovskite 구조를 갖는 복합산화물 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 복합산화물 촉매는 LaMO_3 ($\text{M}=\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$)와 La의 일부를 치환시킨 $\text{La}_{1-x}\text{AxMO}_3$ ($\text{M}=\text{Mn, Fe, Co}$; $\text{A}=\text{Sr, Ag, Ca, Ba, Ce}$; $0 \leq x \leq 0.4$) 형태가 많이 연구되고 있으며, 이들 촉매 중에서 La-Mn, La-Fe, La-Co계

perovskite에서 La의 일부를 Sr로 치환시킨 촉매가 탄화수소의 연소반응에서 활성이 좋은 것으로 알려져 있다.

특히 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 촉매는 전환율 80% 이하에서는 Pt/ Al_2O_3 촉매와 같은 활성을 보인다고 보고되었다. 일산화탄소의 연소반응에서는 La의 일부를 Ag로 치환시킨 촉매(특히 $\text{La}_{0.6}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ 촉매)가 활성이 좋은 것으로 알려져 있다.

촉매 연소기에서 지지체는 금속이나 금속산화물의 표면적을 증가시켜 금속입자가 잘 분산되도록 매트릭스를 제공하고, 활성 촉매물질의 소결을 감소시키고 열 안정성을 향상시키며, 촉매물질과 결합하여 활성을 향상시키기도 하고, 성형성과 기계적 강도를 향상시키는 역할을 한다. 지지체는 다시 형상과 기계적 강도를 유지해주는 substrates와 촉매가 안정적으로 분산되도록 넓은 표면적을 제공하는 washcoat 물질로 나눌 수 있다.

지지체의 형태 즉, substrates는 펠릿(pellets), 하니컴 모노리스(honeycomb monoliths), 금속망(wire mesh), 금속판(parallel plates), 파이버 매트(fiber mats and gauze) 및 다공성 소결금속(sintered metals) 등으로 되어 있다. 촉매연소 많이 사용되고 있는 substrates는 세라믹 모노리스이다. 최근 고온에서 세라믹 모노리스를 사용할 때 열 충격으로 생기는 작은 입자문제를 해결하기 위해 특수 합금으로 만들어진 금속 하니컴도 개발되고 있다. Washcoat 물질은 낮은 표면적을 갖는 세라믹 모노리스에 얇게 코팅되어 지지체의 표면적을 향상시키고, 안정하고 균일하게 촉매가 코팅되도록 하는 역할을 한다. 가장 널리 사용되고 있는 washcoat 물질은 γ - Al_2O_3 이지만, 이 물질은 900°C이상의 온도에서 α - Al_2O_3 상으로 변하여 표면적이 감소되어 기공 폐쇄, 활성점의 소멸 등을 가져오기 때문에 CeO_2 , Cs_2O 등을 첨가하거나, ZrO_2 또는 TiO_2 와 같은 내열성 물질을 사용하기도 한다.

[Fig. 2]는 일반상태에서의 작업시간에 따른 VOC 농도를 나타낸 것이다 작업 시간후 15분 정도 경과후 자동차 도장시설에서의 VOC의 배출농도는 최대 63.37ppm이며 작업을 종료시에는

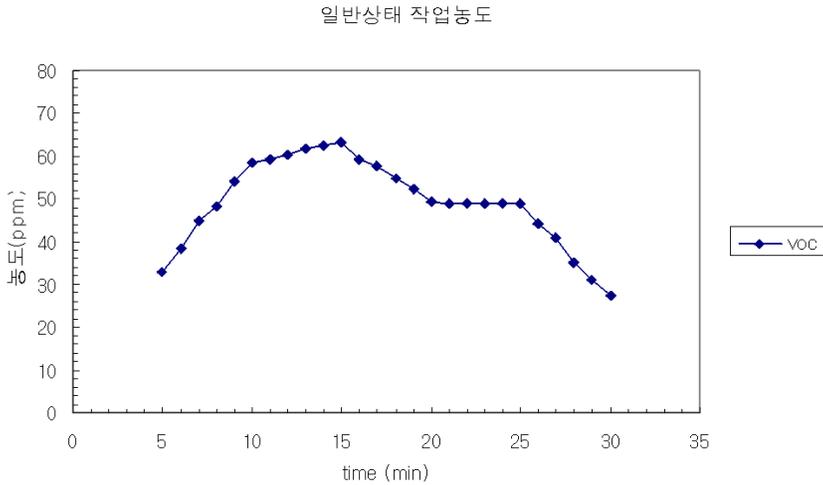
20ppm 정도로 감소하며 페인팅 사용량에 따라 변화하는 것을 알 수 있다.

[Fig. 3]은 100℃ 촉매 활성화시 VOC 농도의 변화를 나타낸 것으로 촉매 반응시간이 경과함에 따라 VOC의 농도가 감소하는 것을 알 수 있으며 이 경우 초기 VOC의 농도는 25ppm 정도이었으며 작업 종료시에는 10ppm 미만으로 감소하였다.

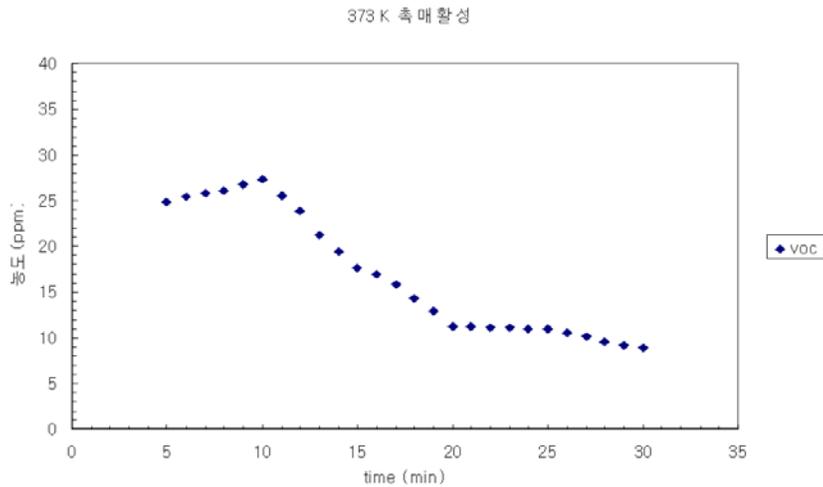
[Fig. 3]은 100℃ 촉매 활성화시 VOC 농도의 변

화를 나타낸 것으로 촉매 반응시간이 경과함에 따라 VOC의 농도가 감소하는 것을 알 수 있으며 이 경우 초기 VOC의 농도는 24ppm 정도이었으며 30분 경과후에는 10ppm 미만으로 감소하는 것을 알 수 있다.

[Fig. 4]는 423K 촉매 활성화에서 VOC 농도를 나타내는 것으로 초기 16ppm이었으며 일반상태에서 VOC 평균농도는 50.58ppm이었으며 100℃



[Fig.2] The VOC concentration change in the painting booth.

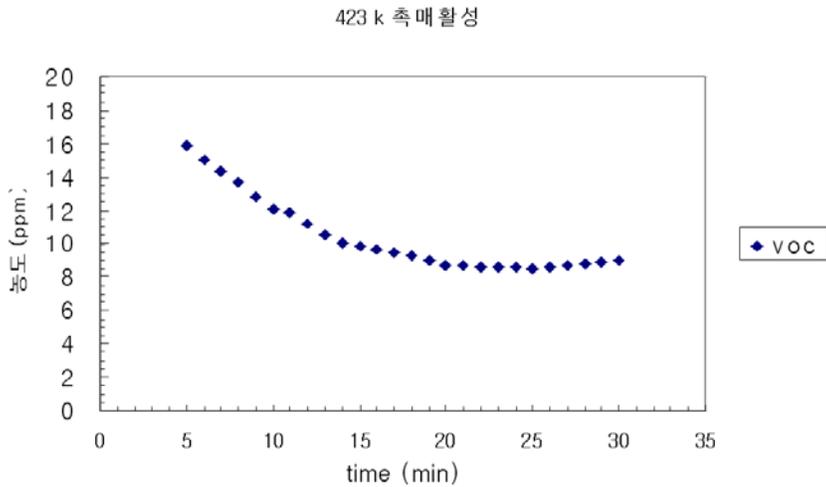


[Fig.3] The VOC concentration change in the painting booth under.

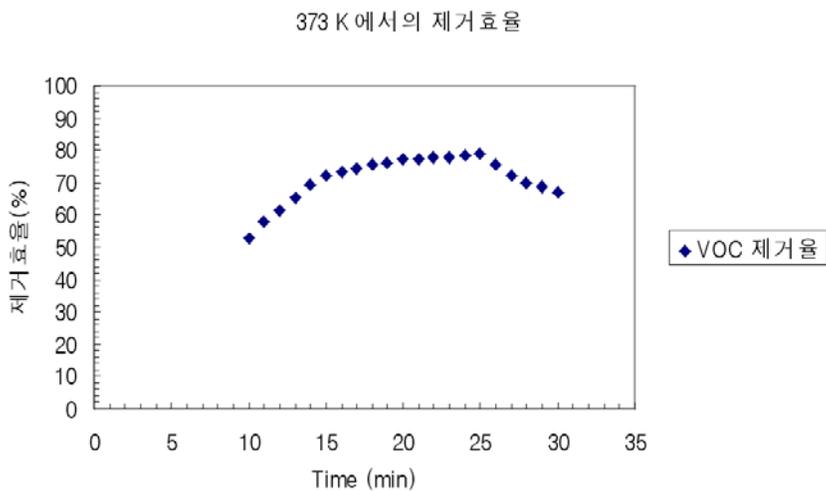
촉매 활성화시 평균 VOC 농도는 16.85ppm 이었다 [Fig. 5]는 100°C촉매활성조건에서 평균 제거효율을 나타낸 그림으로 최대제거효율은 78% 정도 이었으며 100°C촉매활성조건에서 평균 제거효율은 66.69% 임을 알 수 있다.

[Fig. 6]은 150°C 촉매 활성화시 VOC 제거효율

을 나타낸 것이다. 일반상태에서 VOC 가스 평균농도는 50.58ppm 이었으며 150°C 촉매 활성화시 평균농도는 10.66ppm을 보였으며 150°C 촉매 활성화시 VOC 평균 제거효율은 78.92% 임을 알 수 있다. 본결과에 의하여 촉매활성 온도가 증가할수록 VOC 제거효율이 증가함을 알 수 있다.

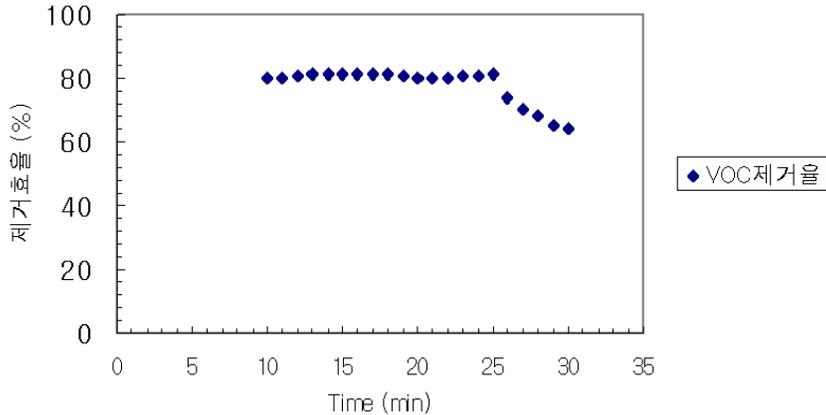


[Fig. 4] The VOC concentration change in the painting booth under 423 K catalyst.



[Fig.5] The removal rate of VOC for 373K catalyst.

423 K 제거효율



[Fig.6] The removal rate of VOC for 423 K catalyst.

4. 결론

1. 일반상태에서 자동차 도장 작업 15분 정도 경과 후 자동차 도장시설에서의 VOC의 배출농도는 최대 63.37ppm 이며 페인팅 사용량에 따라 변화하는 것을 알 수 있다.
2. 촉매는 가능한 낮은 온도에서 연료/공기의 혼합물을 착화시켜야 하고 많은 유량에서 공기의 예열을 적게 하여도 완전연소가 이루어질 수 있도록 충분히 활성이 높아야 한다. 지지체는 높은 비표면적을 유지하고, 압력강하가 작아야 하며, 열충격에 대한 저항이 커야 하고, 높은 온도에서 사용할 수 있어야 한다.
3. 백금과 팔라듐이 촉매연소 반응에서 활성이 좋아 많이 이용되고 있으며 이들은 금속산화물에 비하여 탄화수소의 산화반응에서 높은 활성을 갖고, 낮은 온도에서 활성이 쉽게 저하되지 않으며, 500°C 이하 온도에서도 황 피독 현상이 적다. 또한 이들 귀금속들은 다양한 지지체(γ -알루미나가 washcoat된 하니컴 또는 알루미늄 매트)를 이용하여 분산도가 좋은 촉매를 쉽게 만들 수 있다.
4. 100°C 촉매 활성화시 VOC 농도의 변화를 나타낸 것으로 촉매 반응시간이 경과함에 따라

VOC의 농도가 감소하는 것을 알 수 있으며 이 경우 초기 VOC의 농도는 26ppm 정도 인 것을 알 수 있다.

5. 150°C 촉매 활성화시 평균농도는 10.66ppm을 보였으며 150°C 촉매 활성화시 VOC 평균 제거효율은 78.92% 임을 알 수 있다.

사사

본 논문은 2004년 상지대학교 교내연구지원에 의하여 수행 되었습니다.

Reference

1. 휘발성 유기화합물의 배출억제 시스템에 관한 조사보고서 (1999).
2. 휘발성 유기화합물 광화학 대기오염 억제기술과 삭감대책 가이드라인에 관한 조사보고서 (1998).
3. 휘발성 유기화합물 저감 대책 기술의 국제 동향 조사보고서 (1997).
4. 한화진 외, 자동차 배출가스 종합대책, 환경부, (1995).
5. 한화진 외, VOC배출원별 배출량 산정 및 저

- 감기술, 대한석유협회, (1996).
6. 한화진, 국내 VOC현황과 배출원별 관리방향
첨단환경기술, (1996).
 7. E.C. Moretti, N. Mukhopadhyay, "VOC
Control: Current Practices and Future
Trends", Chem. Eng. Prog., pp. 20~26,
July (1993).
 8. E.N. Ruddy and L.A. Carroll, "Select the
Best VOC Control strategy", Chem.
Eng. Prog., pp. 28~35, July (1993).
 9. Matros Yu. Sh., Noskov A.S.,
Chumachenko V.A., Goldman O.V.,
"Theory and Application of Unsteady
Catalytic Detoxication of Effluent Gases
From Sulphur Dioxide, Nitrogen Oxides
and Organic Compounds", Chem. Eng.
Sci., 43, pp. 2061~2066 (1988).
 10. Liu S.L., Amundson N.R., "stability of
Adiabatic Packed Bed Reactors An
Elementary Treatment", Ind. Eng.
Chem. Fundam., 1, pp. 200~208,
(1962).
 11. Sapundzhiev Chr., Grozev G., Elenkov
D., "Non-steady-state Catalytic
Decontamination of Waste Gases",
Chem. Eng. and Technology, 14, pp.
209~212, (1991).
 12. Sapundzhiev Chr., Grozev G., Elenkov
D., "Influence of Geometric and
Thermophysical Properties of reaction
Layer on Sulphur Dioxide Oxidation
in Transient Conditions", Chem. Eng.
and Technology, 13, pp. 130~135,
(1990).
 13. Sapundzhiev Chr., Chaouki J., Cuy
C., Klvana D., "Catalytic Combustion
of Natural Gas in a Fixed Bed
Reactor with Flow Reversal",
Chem.Eng. Comm., (1993).
 14. Kulkarni, B.D., Doraiswamy, L.K.,
"Estimation of Effective transport
Properties in Packed Bed Reactor",
Catal. Rev Sci. Eng., 422, 431-483,
(1980).
 15. Sapundzhiev Chr., Chaouki J., Cuy
C., Klvana D., "Catalytic Incineration
of VOCs in a Cyclic Reactor", 56th
Event of the European Frderation of
Chemical Engineering, (1993).
 16. Ronald M., Robert J., "Catalytic Air
Pollution Control", Van Nostrand
Reinhold, p. 169 (1994).
 17. R. Belanger and J. B. Moffat, "A
comparative study of the adsorption
and reaction of nitrogen oxides on 12-
tungstophosphoric, 12-tungstosilicic
and 12-molybdophshoric acids" J.
Catal. 152, pp. 179~188 (1995). 