

Ag/Al₂O₃ 촉매하의 HC-SCR에서 수소 풍부 에탄올의 반응 특성

이주현*, 박정환**, 김성수***, 유승준****, 김진걸**†

*(주)코켈 환경사업팀, **순천향대학교 나노화공과, ***한국에너지연구소 폐기물 에너지 연구센터,
****서남대학교 환경·화공학부

Kinetics of Hydrogen Rich Ethanol as Reductant for HC-SCR over Al₂O₃ Supported Ag Catalyst

JUHEON LEE*, JEONGWHAN PARK**, SEONGSOO KIM***, SEUNGJOON YOO****, JINGUL KIM**†

**Engineering Dept., Kocat*

***Dept. of Chemical Eng., Soonchunhyang Univ., Asan 337-745*

****Waste Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, Yusongku, Daejeon*

*****Dept. of Env. and Chemical Eng., Seonam Univ., Namwon*

ABSTRACT

Ethanol was used as reductant to remove NO_x over Ag/Al₂O₃ catalyst via SCR from stationary emission source. Among the tested hydrocarbon reductants, ethanol showed highest de-NO_x performance over the Ag/Al₂O₃ catalyst. De-NO_x efficiency of about 83% was obtained in the condition of GHSV 20,000 hr⁻¹, NO_x 200 ppm, CO 200 ppm, O₂ 13%, H₂O 5% and mole ratio of ethanol/NO_x = 2 between temperature of 300°C and 400°C. While SO₂ presence in the NO_x exhaust suppressed the catalytic activity, catalyst with acid (0.7% H₂SO₄) treatment of catalyst showed higher catalytic activity, where In-Situ DRIFT showed S presence over catalyst surface was increased after acid treatment of catalyst. From in-situ DRIFT and SCR results, it was concluded that sulfur presence over the surface of Ag/Al₂O₃ catalyst was the dominant factor to control the de-NO_x reaction yield via HC-SCR from the exhausted gas including SO₂.

KEY WORDS : Ethanol(에탄올), Reduction(환원), Ag/Al₂O₃(은 담지 알루미늄), NO_x removal(질소 산화물 제거)

1. 서 론

질소산화물(NO_x)은 심각한 환경문제를 야기 시키는 대기오염원 중의 하나로서 광화학 스모그나

산성비로 인한 토양의 pH 저하의 원인이다. 질소산화물은 주로 이동원 오염원인 자동차의 배기가스와, 소각로 배기가스 및 고정 오염원 등에서 발생하고 있다. 매년 질소산화물의 배출량이 증가됨에 따라 전 세계적으로 질소산화물 관련 환경법규는 급격히 강화 되고 있다.

질소산화물의 배출을 저감하는 방법에는 크게 질

†Corresponding author : jgksch@sch.ac.kr

[접수일 : 2010.10.5 수정일 : 2010.11.23 게재확정일 : 2010.12.17]

소산화물의 발생량을 억제하는 연소조건 변경기술인 전처리 기술과, 발생된 질소산화물을 처리하는 후처리 기술이 있다. 후처리 기술은 수용액의 사용 여부에 따라 습식법과, 건식법으로 나눌 수 있다.

하지만 연소조건을 개선하는 전처리 기술은 그 방법에 한계가 있으며, 후처리 기술에 비해 질소산화물 저감효율도 많이 떨어진다. 따라서 후처리 기술개발을 중심으로 많은 연구가 진행되고 있다. 이 중에서도 건식법인 선택적 촉매환원법(selective catalytic reduction(SCR)) 촉매기술은 질소산화물 저감에 가장 효율적인 기술로 알려져 있다¹⁻³⁾.

현재까지 광범위하게 적용되고 있는 SCR 기술은 주로 암모니아를 환원제로 이용하는 NH₃-SCR 기술로서 현재 발전소, 보일러 등의 고정원에서 배출되는 질소산화물 제거에 가장 많이 사용되고 있다. 하지만 암모니아를 환원제로 사용하는 SCR 설비는 최근 도심권에 탈질설비를 적용할 경우, 기존 도심권 외곽에 설치되어 상대적으로 덜 민감했던 암모니아의 독성, 폭발성 및 유출로 인한 많은 문제의 심각성을 내포하고 있다. 이로 인해 암모니아를 환원제로 사용하기엔 수송 및 보관, 운전상 많은 어려움이 있는 상태이다. 또한 NH₃-SCR의 공간속도는 3,000~5,000hr⁻¹으로 공간속도가 낮아 설비의 면적이 커짐에 따라 설치비용이 많이 들며 무엇보다 설비의 안전성과 소형화를 필요로 하는 도심권의 발전소 조건에는 적용하기가 힘들다. 특히 환원제로 암모니아를 사용한 경우 암모니아의 악취 및 유독성 외에도 배기가스 내 성분 중 SO₂가 산화되어 SO₃가 되면서 배기가스 내 미반응 암모니아와 반응하여 생성되는 ammonium sulfate는 설비를 부식시켜使用寿命을 단축시키는 주요한 원인이다⁴⁾. 이에 NH₃-SCR 기술의 문제점을 극복할 수 있는 방안으로 암모니아보다 위험성이 적은 methane, propane, propene, alcohol 등의 hydrocarbon을 환원제로 사용하여 NO_x를 저감하기 위해 1990년 이후 HC-SCR 기술에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 알칸족 탄화수소 환원제를 이용할 경우 암모니아를 환원제로 이용할 때의 문제점을 해결할 수 있는 장점을 갖고 있기 때문이다.

그러나 탄화수소를 환원제로 사용할 경우에도 열수현상, SO₂에 의한 피독현상 그리고 부생되는 부생성물에 대한 문제점을 갖고 있다. 하지만 HC-SCR 특성상 환원제와 촉매 및 반응조건에 따라서 촉매의 활성과 NO_x 저감능력이 크게 달라지기 때문에 위와 같은 문제점을 극복하고 높은 탈질 제거율을 유지하기 위해서는 탄화수소를 환원제로 이용한 SCR 공정에 대하여 다양한 연구가 필요하다.

HC-SCR 공정의 반응온도는 300~400°C에서 성능을 발휘하기 때문에 배출가스의 조건이 저온이며 유량이 많을 경우 승온을 위한 운전비용 문제로 인하여 SCR 설비를 설치하지 못하고 있을 뿐만 아니라 탈질설비로 SCR 설비를 사용하는 업체조차 과도한 운영비가 부담이 되고 있는 실정이다. 이는 탈질저감 효율과 함께 에너지 회수의 극대화 방안이 필요함을 뜻한다. 따라서 보다 진보적인 SCR 기술이 필요하게 된다. 이에 에탄올-SCR 공정은 우선, 에탄올의 특성으로부터 인체에 대한 암모니아의 독성문제 및 악취 등 위해성을 해결할 수 있고, 다른 비암모니아 계열의 탄화수소 환원제보다 위험성이 적으며 암모니아 유출로 인한 장치의 부식문제 및 폭발 및 화재에 의한 방폭설비의 불필요 등으로 설비에 대한 안정성을 확보할 수 있다. 또한 높은 공간속도로 인한 장치의 경량화 및 설비구성의 단순화로 경제성을 확보할 수 있을 뿐만 아니라 수송 및 보관의 단순화 및 운영의 용이성을 확보할 수 있다. 따라서 도심권의 대형빌딩 발전소와, 복합 화력발전소를 대상으로 에탄올을 적용하기가 용이하다⁴⁻⁷⁾.

본 연구에서는 도심권 대형빌딩의 발전소 배기가스 조건을 대상으로 문헌조사를 통하여 Ag/Al₂O₃ 촉매를 선정하였으며 수용성 위주의 비암모니아 계열 환원제로 에탄올을 선정하여 그에 따른 물리적 특성을 조사하고 각 환원제의 질소산화물 제거 성능 실험을 수행하였다.

2. 실험과정

2.1 촉매 제조

담체인 γ -Al₂O₃(Axens, SPH557, 303m²/g)를 풍

Table 1 Catalyst content over honeycomb

Catalyst No.	Cell density	Ag loading (wt%)	H ₂ SO ₄ treatment (wt%)
1	200 cpsi	2.0	-
2	200 cpsi	4.0	1.0

림사의 ball milling 장비를 이용하여 Al₂O₃ 입도를 최소화하기 위하여 30분 이상 동안 미세 분말로 분쇄하였다. 이후 혼합한 반죽액에 honeycomb(200 cpsi, 30×30×50(W×H×L) mm)를 함침한 후 공기분위기 하에서 600°C, 12시간 소성하여 담체성분이 고정되도록 하였다. 이 과정이 진행되는 중에는 AgNO₃(hangyul gold, 40%)을 담지량 만큼 이온수에 용해한 용액을 준비한다.

상기방법으로 소성이 끝난 담체를 건조한 후 활성 성분이 용해된 용액에 함침 시켜 원하는 양의 활성 성분이 honeycomb monolith(1pc = 30mm × 30mm × 50mm)에 담지되도록 한다. 함침과정이 끝난 촉매는 120°C에서 2시간 건조 후, 소성로를 이용하여 600°C에서 6시간 소성을 과정을 거친 촉매를 제작하여 NO_x 제거 성능 측정실험을 하였다. Table 1에는 사용된 Honeycomb에 담지된 활성분의 조성을 나타내었다.

2.2 실험장치

도심권 등의 대형빌딩의 발전설비에서 발생하는 배기가스 기준으로 모사가스를 제조하여 Table 2에 제시한 실험 조건을 사용하였다. 실험장치는 에탄올을 환원제로 이용하여 Ag/Al₂O₃ 촉매상의 온도 영역별 탈질 반응 성능을 측정하였다.

주입장치는 배기 가스량을 조절하기 위한 유량조절장치(MFC: mass flow controller, brooks), 희석과 혼합을 위한 혼합조와 환원제를 공급하는 HPLC 펌프(model SP930D, 최대 유속 15ml/min, Young-Lin)로 구성되었다. 가스를 혼합하기 위한 가스 혼합기 전단에는 check valve를 장착하여 저압력으로 인한 역류 현상을 방지하도록 하였다. 환원제 주입라인

Table 2 Experimental condition for de-NO_x reaction

Parameter	Condition	
Catalyst	Ag/Al ₂ O ₃	
Reducing agent	Ethanol et al.	
Reaction temperature range (°C)	200~500	
Ag loading (%)	2.0 / 4.0	
Flow rate (L/min)	15	
Space velocity (hr ⁻¹)	20,000	
Feed	NO (ppm)	200
	CO (ppm)	200
	O ₂ (%)	13
	H ₂ O (%)	5

은 반응기 전단에서 혼합 가스와 합류한 뒤 반응기로 유입되며, 이 때 주입되는 역상의 환원제의 공급라인을 예열을 하여 환원제를 기상으로 주입할 수 있도록 열선(110/220V)과 별도의 온도제어기(Hangyoung TTM-009)를 설치하였다.

촉매 반응 후 성능을 검증하기 위한 측정 장비는 gas analyzer(Eurotron, MK II, Italy)을 이용하였으며 NO(700ppm), NO₂(80ppm), 표준가스를 이용하여 보정하였다. 본 측정 장비로 NO, NO₂, O₂ 및 CO의 농도를 측정하였다.

2.3 에너지 분산형 X-선 분리기(EDX)

EDX(energy dispersive X-ray spectrometer) 분석장비를 사용하여 촉매에 코팅된 성분 분석을 하였다. 사용된 분석장비는 Oxford사의 ISIS 300 장비를 사용하였으며, 제조된 촉매의 Ag, Al, O의 조성을 분석할 수 있었다.

2.4 In-Situ DRIFT

촉매에 담지되는 황의 존재를 파악하기 위하여 MCT 검출기가 장착된 FTIR(JASCO 6100) 분석 장비를 사용하였다. In-situ DRIFT 분석법을 사용하여 IR cell 분위기를 질소로 유지하며, 분해능 4cm⁻¹ 조건에서 heating cell(PIKE)을 사용하여 촉매 표면에

Table 3 EDX result (wt %) of Ag/Al₂O₃

실험조건	O	Al	Ag
1.0wt% H ₂ SO ₄ 처리 전	45.2	50.8	4.0
1.0wt% H ₂ SO ₄ 처리 후	48.8	47.3	3.9

흡착된 S 이온의 존재를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매 특성 분석

합성된 4.0wt% Ag/Al₂O₃ 촉매와 1.0wt% H₂SO₄로 처리된 4.0wt% Ag/Al₂O₃ 촉매의 성분 함량을 비교하기 위해 촉매의 표면으로부터 약 1~2cm에 위치한 외부 시편을 sampling하여 촉매에 코팅된 성분에 대한 EDX 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다.

4.0wt% Ag/Al₂O₃ 촉매를 분석한 결과, Ag의 함량은 각각 4.0wt% Ag를 나타냈으며, 1.0wt% 황산으로 산처리된 촉매의 EDX 분석에서 Ag의 담지농도(%)는 거의 차이가 없는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 1와 Fig. 2에서는 in-situ DRIFT 분석법을 사용하여 온도별로 Ag/Al₂O₃ 촉매의 산처리에 의한 S이온 담지 여부를 분석한 결과를 나타내었다.

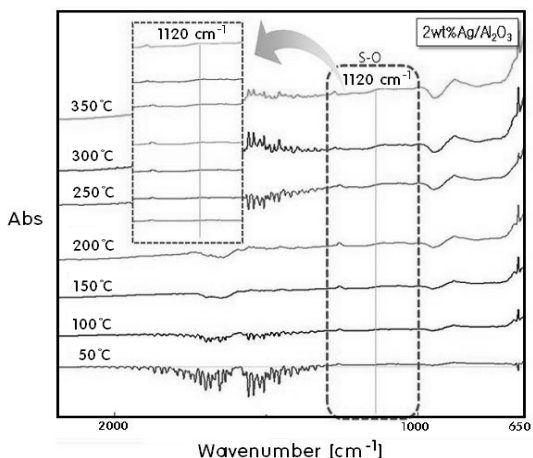


Fig. 1 In-situ DRIFT result of S-O over Ag/Al₂O₃.

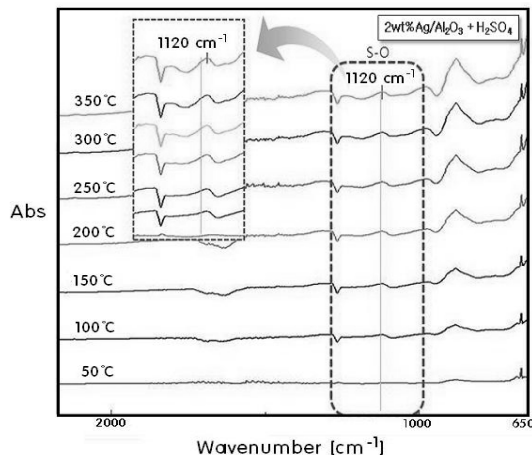


Fig. 2 In-situ DRIFT result of S-O over Ag/Al₂O₃ treated with 1% H₂SO₄.

Fig. 1의 DRIFT 분석 결과 wave number 1120cm⁻¹에서 S-O 결합이 관측 되지 않으므로, Ag/Al₂O₃ 촉매 표면에는 S 이온이 존재하지 않는 것으로 판단된다.

1% H₂SO₄로 산처리 후 600°C로 소성후 촉매 표면에 S-O 결합이 존재하는 것을, DRIFT 분석 결과인 wave number 1120cm⁻¹ peak의 증가로부터 관측할 수 있다(Fig. 3). 촉매를 황산 용액 처리 후 전

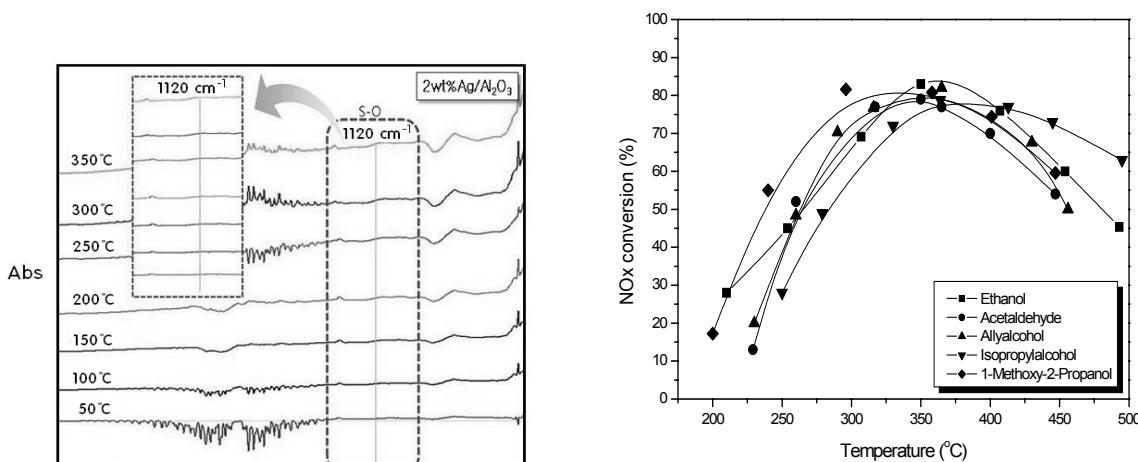


Fig. 3 Effect of reductants on de-NO_x activity over 2.0 wt% Ag/Al₂O₃: NO : 700 ppm, CO : 200 ppm, O₂ : 13%, H₂O : 5%, S.V.=20,000 hr⁻¹, Reducing agent/NO_x mol ratio = 2.

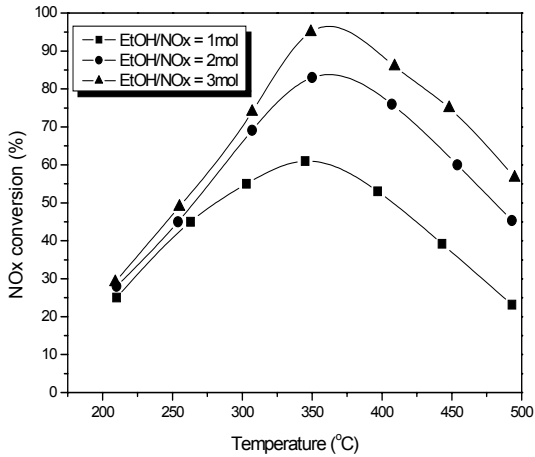


Fig. 4 Effect of mol ratio of Ethanol/NO_x on de-NO_x activity over 2.0 wt% Ag/Al₂O₃: NO : 700 ppm, CO : 200 ppm, O₂ : 13%, H₂O : 5%, S.V.=20,000 hr⁻¹, Ethanol/NO_x mol ratio = 1.2,3

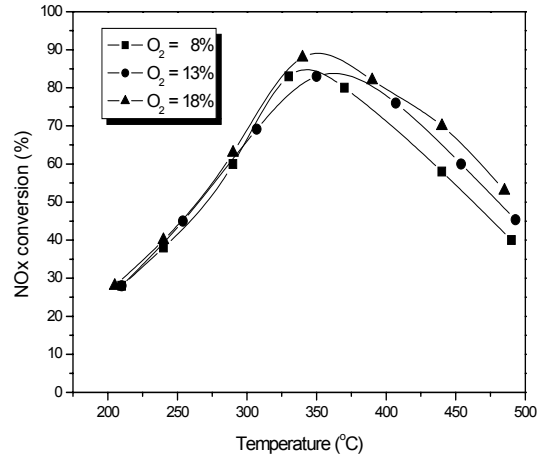


Fig. 5 Effect of O₂ concentration on de-NO_x activity over 2.0 wt% Ag/Al₂O₃: NO : 700 ppm, CO : 200 ppm, O₂ : 8,13,18% H₂O : 5%, S.V. = 20,000 hr⁻¹, Ethanol/NO_x mol ratio = 2.

기로에서 600C로 소성과정을 거친 후에도 DRIFT 결과에 나타난 바와 같이 350°C 가열에서 S-O 결합이 관찰되므로 산처리에 의하여 강하게 결합된 것으로 파악된다. 따라서 산처리 후에 Ag/Al₂O₃ 촉매 표면에 강한 S-O 결합에 의한 S 이온이 생성되는 것을 관찰할 수 있다^{5,8,9}.

3.2 촉매 반응 분석

3.2.1 Ag/Al₂O₃ 촉매상에서 환원제에 따른 NO_x 제거특성

비암모니아 계열의 탄화수소 환원제를 적용하여 Ag/Al₂O₃ 촉매의 NO_x 제거 특성을 Fig. 3에 나타내었다.

아세트알데히드, 알리알콜, 이소프로필알콜, 1-2 메톡시 프로판올을 환원제로 이용하였다. 그 결과 중온영역인 300~400°C에서는 거의 모든 환원제가 70~80% 성능을 보였으며, 특히 에탄올을 환원제로 이용한 경우 83%의 NO_x 저감효율을 나타내므로 de-NO_x 성능이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

3.2.2 Ethanol/NO_x mol ratio에 따른 NO_x 제거특성

환원제의 몰비에 따른 NO_x 저감효율을 관찰하고

자 ethanol/NO_x mol ratio = 1, 2, 3으로 달리하여 2.0wt% Ag/Al₂O₃ 촉매상에서 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 몰비가 증가할수록 NO_x 저감효율도 증가하므로 반응 속도는 에탄올 농도에 비례하는 것으로 나타난다.

하지만 몰비가 3몰 이상일 경우 미 반응된 에탄올과, 부생성물인 아세트알데히드와 포름알데히드가 많이 증가하는 현상을 보였다. 따라서 최적의 몰비는 2몰로 판단된다.

3.2.3 O₂의 변화에 따른 NO_x 제거특성

과잉산소 조건하에서 O₂의 변화에 따른 NO_x 저감효율을 관찰 하고자 2.0wt% Ag/Al₂O₃ 촉매상에서 O₂의 조성을 각각 8, 13, 18%로 변화를 주어 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 과잉산소 조건하에서는 O₂의 양이 증가할수록, 전체적으로 NO_x 저감효율은 큰 차이가 없는 것으로 나타난다.

3.2.4 H₂O의 변화에 따른 NO_x 제거특성

디젤기관의 배기가스를 분석하면 수증기와 과잉산소가 생성되며, Co-ZSM-5 촉매를 사용할 시 H₂O가 존재할 경우 촉매의 활성이 감소한다고 보고되었다¹⁰. 그러나 Al₂O₃의 경우에는 수증기와 과잉산

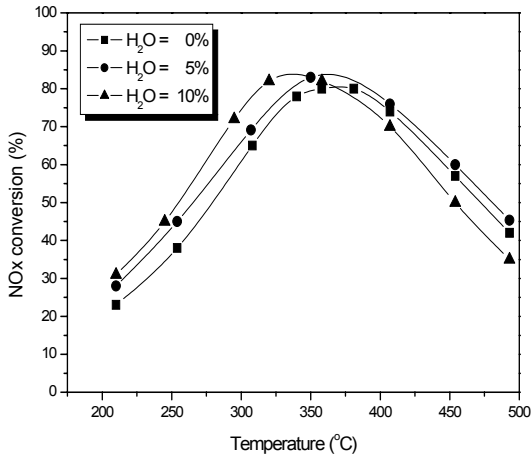


Fig. 6. Effect of H₂O concentration on de-NO_x activity over 2.0 wt% Ag/Al₂O₃: NO : 700 ppm, CO : 200 ppm, H₂O : 0,5,10%, O₂ : 13%, S.V. = 20,000 hr⁻¹, Ethanol/NO_x mol ratio = 2.

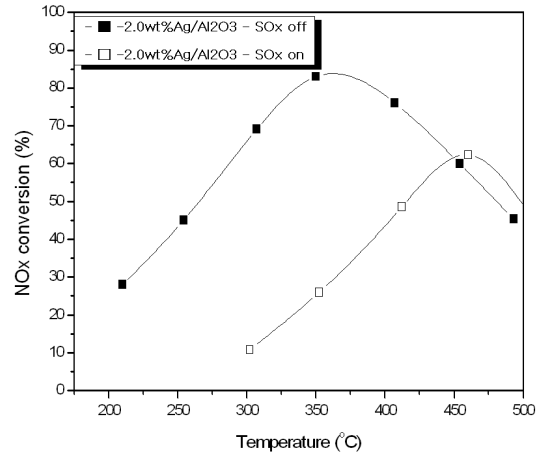


Fig. 7. Effect of SO₂ presence on de-NO_x activity over 2.0 wt% Ag/Al₂O₃: NO : 700 ppm, CO : 200 ppm, O₂ : 13%, H₂O : 5%, SO₂ : 20 ppm S.V. = 20,000 hr⁻¹, Ethanol/NO_x mol ratio = 2

소에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타난다^{11,12}).

H₂O의 변화에 따라 NO_x 저감효율을 관찰하고자 2.0wt% Ag/Al₂O₃ 촉매상에서 H₂O의 조성을 0, 5, 10%로 변화를 주어 실험한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 전반적인 반응온도에서 H₂O를 0~5% 주입 시 NO_x 저감능이 우수함을 확인할 수 있었다. H₂O 10%에서는 과잉된 수분으로 인하여 촉매의 활성을 감소시키는 것으로 판단된다.

3.2.5 SO₂의 존재유무에 따른 NO_x 제거특성

탈질능은 배출가스 중 SO₂에 의하여 큰 영향을 받는 것으로 보고되었다. 프로판과 에탄올을 환원제로 이용하여 Ag/Al₂O₃ 촉매상에서 NO_x의 저감효율에 관한 연구에서 SO₂에 의한 촉매의 피독 영향에 대하여 보고하였다. Ag 표면에 sulfate를 형성하여 nitrate와 -NCO 형성을 방해하여 선택적 탈질반응 활성을 감소시키는 것으로 보고되었다¹³).

촉매의 활성에 SO₂가 미치는 영향을 알아보기 위해 SO₂의 존재유무(20ppm)에 따른 촉매의 활성과 NO_x 저감효율을 관찰하고자 2.0wt% Ag/Al₂O₃ 촉매로 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. SO₂ 존재 시 촉매의 NO_x 제거 최대 수율이 감소하는 것을 관

찰할 수 있다.

3.2.6 촉매의 황산 처리에 따른 SO_x 존재시의 NO_x 제거특성

SO₂에 의한 촉매내구성을 확보하고 촉매의 활성을 높이고자 4.0wt% Ag/Al₂O₃ 촉매를 0.7wt% H₂SO₄ 처리를 하여 소성후 SO₂ 존재하에서 실험한 결과를

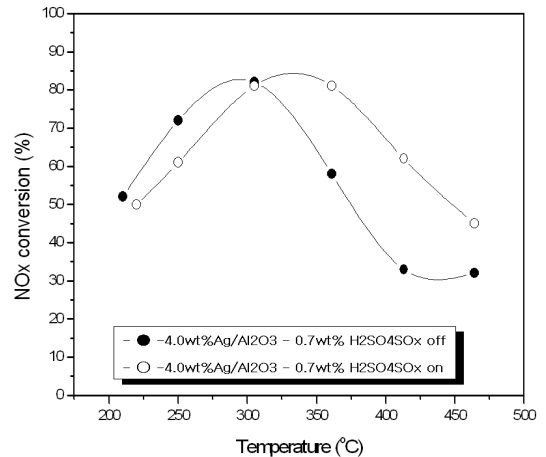


Fig. 8. Effect of acid treatment on de-NO_x activity over 4.0 wt% Ag/Al₂O₃: NO : 700 ppm, CO : 200 ppm, O₂ : 13%, H₂O : 5%, SO₂ : 20ppm S.V. = 20,000 hr⁻¹, Ethanol/NO_x mol ratio = 2

Fig. 8에 나타내었다. 그 결과 황산 처리한 Ag/Al₂O₃ 촉매는 Fig. 7의 경우와는 반대로 NO_x 제거 최대수율이 SO_x 존재시에도 유지되는 것을 관찰 할 수 있다. 이는 함침시 Fig. 2와 Fig. 3의 DRIFT 결과에 나타난 바와 같이 촉매에 담지되는 S 성분이 NO_x 제거 성능을 향상 시키는 역할을 하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

- 1) NO_x 제거 실험결과 Ethanol/NO_x Mole ratio = 2, O₂ = 13%, H₂O = 5%, 공간속도 = 20,000hr⁻¹에서 우수한 반응결과를 얻을 수 있었다.
- 2) 산처리 안된 Ag/Al₂O₃ 촉매에서는 배기가스 중 SO_x 존재 시 NO_x 제거 최대 수율이 감소하였다.
- 3) DRIFT 분석으로부터 산처리 과정 후 촉매 표면에 S 성분이 존재하는 것을 확인하였으며, 산처리 과정을 거친 촉매가 우수한 NO_x 제거 수율을 나타내었다.

후 기

이 논문은 2010학년도 순천향대학교 교수 연구년 과제에 의하여 연구하였음.

참 고 문 헌

- 1) J. G. Kim, M. J. Lee, H. M. Lee, J. Y. Jeon, S. S. Kim and S. J. Yoo, "Study of efficiency of hydrogen rich biodiesel as reductant for HC-SCR over Al₂O₃ supported Ag Catalyst", Trans. Korean Hydrogen. Energy Soc., Vol. 20, No. 3, 2009, pp. 232-237.
- 2) Y. Yu, H. He, Q. Feng, H. Gao, and X. Yang, "Mechanism of the selective catalytic reduction of NO_x by C₂H₅OH over Ag/Al₂O₃", Appl. Catal. B: Env. Vol. 49, 2004, pp. 159-171.
- 3) C. Zhang, H. He, S. Shuai, and K. Wang, "Catalytic performane of Ag/Al₂O₃-C₂H₅OH -Cu/Al₂O₃ system for the removal of NO_x from diesel engine exhaust", Environmental Pollution, Vol. 147, 2007, pp. 415-421.
- 4) Q. Feng, and H. He, "Disparate effect of SO₂

on the selective catalytic reduction of NO by C₂H₅OH and IPA over Ag/Al₂O₃", Catalyst Communications, Vol. 7, 2006, pp. 657-661.

- 5) Q. Wu, H. He, and Y. Yu, "In situ DRIFT study of the selective reduction of NO_x with alcohols over Ag/Al₂O₃ catalyst: role of surface species", Appl. Catalysis B: Env. Vol. 61, 2005, pp. 107-113.
- 6) Y. Yu, H. He, Q. Feng, H. Gao, and X. Yang, "Mechanism of the selective catalytic reduction of NO_x by C₂H₅OH over Ag/Al₂O₃", Appl. Catal. B: Env., Vol. 49, 2004, pp. 159-171.
- 7) X. Zhang, H. He, C. Zhang, and Y. Yu, "A comparative study of Ag/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by C₃H₆", Catal. Today, Vol. 90, 2004, pp. 191-197.
- 8) Q. Wu, H. He, and Y. Yu, "In-Situ DRIFT study of the selective reduction of NO_x with alcohols over Ag/Al₂O₃", Appl. Catal. B: Env., Vol. 61, I. 1-2, 2005, pp. 107-113.
- 9) S. Xie, J. Wang, and H. He, "Poisoning effect of sulphate on the selective catalytic reduction of NO_x by C₃H₆ over Ag-Pd/Al₂O₃", Molecular Catalysis A: Chem., Vol. 266, 2007, pp. 166-172.
- 10) H. H. Chen, S. C. Shen, X. Chen, and S. Kawi, "SCR of NO over Co/zeloite: Effects of synthesis condition, Co precursor, Co loading method and reductant", Appl. Catal. B: Env., Vol. 50, I. 1, 2004, pp. 37-47.
- 11) K. Masuda, K. Tsujimura, K. Shinoda and T. Kato, "Silver Promoted Catalyst for Removal of Nitrogen-Oxide from Emission of Diesel-Engines", Appl. Catal. B: Env., Vol. 8, 1996. pp. 33-40.
- 12) C. J. Loughran and D. E. Resasco, "Conversion of Nitric-Oxide and Methane over Pd/ZSM-5 Catalysts in the Absence of Oxygen", Appl, Catal. B: Env., Vol. 5, 1995. pp. 351-365.
- 13) S. Xie, J. Wang and H. He, "Poison Effect of Sulphate on the Selective Catalytic Reduction", J. Mol. Catal. Chem., Vol. 266, 2007, pp. 166-172.