

## 금속이온교환된 Mg/Cu-ZSM-5 촉매를 사용한 배연 탈질 공정에서 De-NO<sub>x</sub>활성 비교연구

### A Comparative Study on the NO<sub>x</sub> Removal Activities of Metal-ion-exchanged Mg/Cu-ZSM-5 Catalysts in the Treatment of Flue Gas from Stationary Sources

김재천·이병용·정석진

경희대학교 공과대학 화학공학과

(1995년 12월 28일 접수, 1996년 9월 3일 채택)

Jae-Cheon Kim, Byong-Yong Lee, Suk-Jin Choung

*Department of Chemical Engineering, Kyunghee University*

(Received 28 December 1995; accepted 3 September 1996)

#### Abstract

In this study, in order to make up its draw-back in Cu-ZSM-5 catalytic system, some of transition metals or alkaline earth metals were cocation-exchanged in Cu-ZSM-5. Among various cocation-ion-exchanged ZSM-5 catalysts, Mg/Cu-ZSM-5 has been found the most active and durable in NO<sub>x</sub> reduction even at high oxygen content as well as at the presence of water vapor. The role of Mg in ZSM-5 is supposed to prevent the dealumination of aluminum ions in super-cage even at harsh hydro-thermal conditions, and also it seems to stabilize the Cu ions in the structure. In order to prepare commercially available catalysts, Mg/Cu-ZSM-5 catalysts were wash-coated on the surface of honeycomb type monolith, and tested in terms of catalytic activities. As a result, it was found that the catalyst prepared by the wash-coating showed satisfactorily high NO<sub>x</sub> conversion for the practical use in SCR process.

**Key words :** Cu-ZSM-5, cocation-ion-exchanged ZSM-5 catalysts, NO<sub>x</sub> conversion, SCR process

#### 1. 서 론

발전소 보일러나 산업용 보일러 또는 내연기관 등의 고정원에서 배출되는 NO<sub>x</sub>를 제거하는 배가스 처리기술은 크게 습식법과 건식법으로 나누어진다. 건식법 중에서도 NH<sub>3</sub>를 환원제로 하는 selective catalytic reduction (SCR)기법이 가장 유망한 공정으로 부각되고 있으나, NH<sub>3</sub>를 환원제로 사용하는 SCR공정에서도

몇가지 문제점을 안고 있다. 그 내용을 살펴보면 최적은도 이상의 고온에서는 NH<sub>3</sub>의 산화반응이 현저해져 촉매의 성능저하가 급격히 이루어지고, 또 미반응 O<sub>2</sub>를 다량 함유하고 있는 플랜트의 배가스 조건하에서는, 촉매의 산화활성이 커서 NH<sub>3</sub> → NO, NO<sub>2</sub> 또는 SO<sub>2</sub> → SO<sub>3</sub>의 부반응을 초래하며 배가스에 다량 포함되어 있는 수분에 의해 SO<sub>x</sub>와 NH<sub>3</sub>가 반응하여 ammonium sulfate가 형성됨으로 인해 장치 부식과 조업방해를 초래한다는 것 등이다 (Petunchi *et al.*, 1993; Sakai *et*

al., 1992). 이러한 연구추세에 맞추어 앞서의 NH<sub>3</sub>를 환원제로 하는 SCR공정의 문제점을 보완하기 위한 하나의 방안으로 80년대 후반에 들어서는 일본 홋카이도 대학의 Iwamoto 교수가 ZSM-5에 Cu이온을 교환할 경우 상당한 촉매활성이 나타남을 보고한 이후, 이 방면에 집중적인 연구가 수행되었다 (Iwamoto *et al.*, 1992). 그러나 배가스 중에 SO<sub>2</sub> 또는 O<sub>2</sub>가 공존할 경우 상당한 활성이 상실되고, 반응조건이 고온, 저공간 속도이어야 하므로 아직 실용화하기에는 요원한 단계에 있다. 하지만, SCR공정에서 NH<sub>3</sub> 대신 탄화수소를 환원제로 사용할 경우, 구리 이온교환된 제올라이트 촉매상에서 NO의 높은 전환율과 N<sub>2</sub>로의 높은 선택성을 보임이 발견되어, 선택적 촉매환원법 (SCR)으로 Cu-ZSM-5를 사용할 경우 상당한 실용화의 가능성이 있음을 알게 되었다. 그러나 Cu-ZSM-5는 다른 촉매에 비해 산소분압의 영향을 덜 받는 것으로 알려져 있으나, 5% 이내일 경우에 한하며, 반응물에 SO<sub>2</sub>가 100 ppm만 있어도 활성을 완전히 잃어버리고, 또한 물에 의해서도 쉽게 활성 저하되는 큰 단점을 가지고 있다. 이러한 ZSM-5에 다양한 금속을 이온 교환하여 NO<sub>x</sub> 제거용 촉매로서 그 가능성을 타진하여 보며, 또한 현재까지 그 가능성이 기대되는 Cu-ZSM-5의 단점을 보완하고자, 공이온 교환된 Cu-ZSM-5의 NO<sub>x</sub> 제거 활성을 살펴보았다.

2. 실험

Si/Al 몰비가 28인 H-ZSM-5 (Degussa 제품)에 여러 금속 (Cu, Fe, Ga, Pt, Co)을 이온교환시켜 촉매를 제조하였다. 먼저 NaNO<sub>3</sub> 수용액에 H-ZSM-5를 담가 40°C에서 교반하여 Na-ZSM-5를 제조하였다. 이 때 표면에 잔존하는 Na이온을 없게 하기 위해 3회 여과한 후, 충분한 양의 증류수로 세척하였다. Na이온은 이온교환 능력이 뛰어나기 때문에, 교환하고자 하는 다른 금속이온과 우선적으로 쉽게 교환된다. 또한 cupric acetate [Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O], iron nitrate [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O], gallium nitrate [Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O], cobalt acetate [Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O], hexachloroplatinic acid (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 5H<sub>2</sub>O) 수용액을 만든 후, 앞서 제조한 Na-ZSM-5를 40°C에서 12시간 교반시킨 후, pH가 7.5가 될 때까지 암모니아수로 적정하여 금속이 완전한 이온교환이 이루어지게 하였다. 또한 이를 충분히 세척한 후, 550°C에서 소성하여 Cu, Ga, Fe, Pt, Co가 이온교환된 ZSM-5 촉매를 제조하였다. 또한, 공이온교환한 촉매의 제조는 Na-ZSM-5

를 원하는 금속의 수용액에서 12시간 교반, 세척한 후 다시 cupric acetate 수용액에서 12시간 교반하여 공이온 교환된 Cu-ZSM-5 촉매를 제조하였다. 이론적 이온교환율은 Na<sup>+</sup> 여액을 ICP로 분석하여 다음의 식(1)에 의하여 계산하였고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

Table 1. Theoretical degree of ion exchange and real loading on various ion exchanged ZSM-5.

Catalysts	Theoretical degree of ion exchange	Loading (wt%)
Cu(II)-ZSM5	10.9%	8.94
Fe(III)-ZSM5	8.5%	7.26
Pt(IV)-ZSM5	5.5%	5.16

이온교환율(%) =

$$\frac{\text{amount of extracted Na}^+ \text{ after exchange}}{\text{amount of Na}^+ \text{ exchanged with H}^+ \text{ in ZSM-5}} \times 100 \quad (1)$$

- 가정) 1. 여과되지 않은 Na<sup>+</sup>는 전부 이온교환
- 2. Cu<sup>2+</sup>는 Na<sup>+</sup> 2개, Fe<sup>3+</sup>는 Na<sup>+</sup> 3개, Pt<sup>4+</sup>는 4개의 Na<sup>+</sup>와 이온교환 됨.

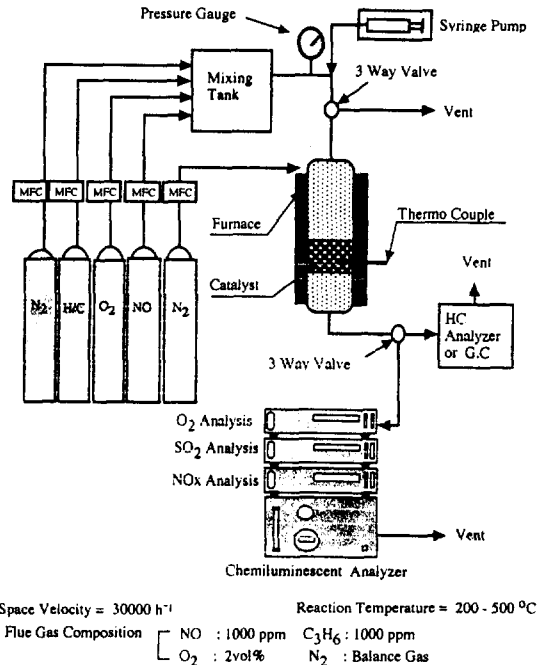


Fig. 1. Schematic diagram of simulated fuel gas mixing and test system.

또한, 분말형태의 촉매 중에서 그 가능성이 기대되는 Mg/Cu-ZSM-5를 기공성이 우수한 벌집 형태의 균형 석에 washcoating하여 단일암체형 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매들의 활성측정을 위하여 그림 1과 같은 모조 배가스 합성장치 및 촉매반응장치를 자체 제작하여 사용하였다. 각 반응성분들을 충분히 혼합하기 위해 배관 중간에 혼합탱크를 설치한 후, 이를 반응기에 통과시켜 반응기 통과 전후의 농도 변화를 관찰하여 활성을 측정하였다. 이때 사용된 반응기는 직경 20 mm, 길이 200 mm의 석영반응기를 제작하여 사용하였다. 또한 k-형의 열전쌍을 촉매 하단부에 설치하여 촉매층 표면 온도를 감지하였다. 또한 내수성을 알아보기 위해 주사 펌프(SAGE Instrument MODEL 341B)를 이용하여 일정 속도(0.07 cc/min)로 반응장치 내에 주입하였으며, 이때 장치내에서의 기화 및 응축을 방지하기 위해 장치의 모든 stainless steel 배관에 열선을 감아 온도를 170~180°C로 유지하였다.

모조배가스를 합성하기 위해 각 가스 성분들을 혼합탱크에서 충분히 혼합한 후, 이를 반응기 내로 통과시켜 반응기 통과 전후에 있어서 각 성분별 분석기로부터 반응기 통과 전후의 농도 변화를 측정하여 활성실험을 수행하였으며, 반응온도는 200~600°C, 반응시간은 0~80분, 촉매는 0.2 g을 사용하였다. 분석기기는 NO 및 O<sub>2</sub> 가스는 Horiba사 (Model No. CLA510SS)의 가스 분석기를, 환원제로 사용된 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>는 GOW-MAC사 (Model 750P)의 FID Gas Chromatography를 사용하였다. 이 때 사용되어진 배가스 조성은 NO: 1,000 ppm, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 1,000 ppm, O<sub>2</sub>: 2 vol %이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 금속 원자가의 변화에 따른 ZSM-5의 이온교환능력 및 NO제거 활성결과

원자가가 증가할 수록 이론적 이온 교환율은 감소하는데 이는 3가인 양이온은 3개의 음이온, 4가인 양이온은 4개의 음이온과 중화되어야 하므로, 결정구조의 제한으로 이온교환이 이루어지지 않는 위치도 있기 때문인 것으로 사료된다.

NO제거 활성을 그림 2에서 살펴보면, 이론적 이온 교환율이 높은 Cu-ZSM-5가 NO제거 활성이 우수하다. 이는 활성성분으로 생각되는 금속 이온이 많을 수록 NO제거 능력은 우수한 것으로 생각된다. 또한 Cu-ZSM-5의 가역적 NO흡착량은 0.206 (NO-molecule/cation)으로 Fe-ZSM-5의 0.061 (NO-molecule/cat-

ion) 및 다른 금속 (Co, Ca, Sr, Mg)보다 훨씬 많은 것으로 (Iwamoto *et al.*, 1992) 보아 NO를 제거하는

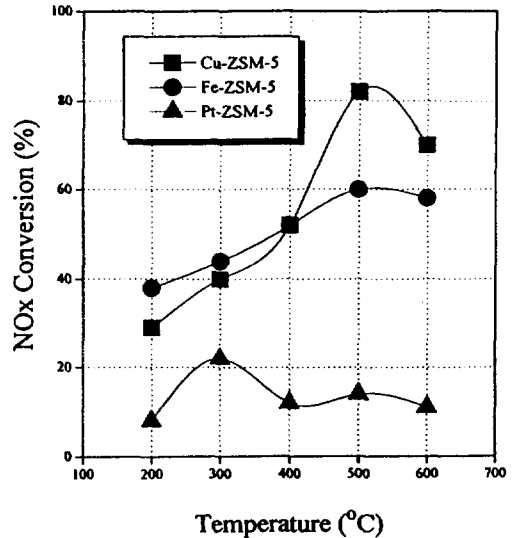


Fig. 2. NOx conversion with different valences of metals. [cat. weight=0.2g, NO: 1,000 ppm, O<sub>2</sub>: 2 vol %, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 1,000 ppm, GHSV=30,000 h<sup>-1</sup>.]

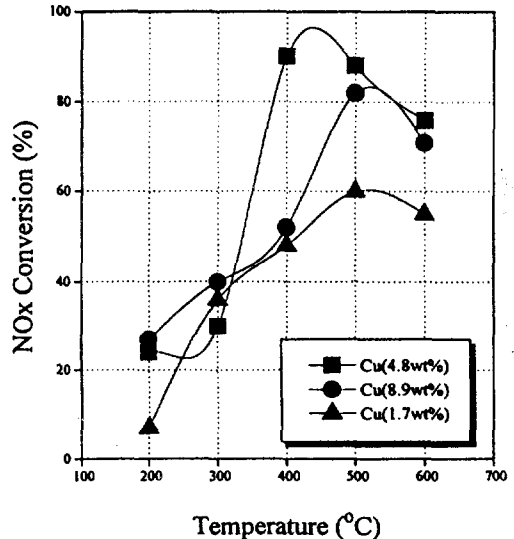


Fig. 3. NOx conversion with different copper loading value. [cat. weight=0.2g, NO: 1,000 ppm, O<sub>2</sub>: 2 vol %, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 1,000 ppm, GHSV=30,000 h<sup>-1</sup>.]

촉매로서 가장 가능성이 높은 것으로 사료된다.

또한, Cu의 함량에 따른 NO제거 활성을 그림 3에서 살펴보면, Cu의 담지량이 많아질 수록 NO제거 활성이 증가하는 것이 아니라, 적절한 양의 담지량 (4.9 wt%)에서 NOx제거 활성이 최고를 보이는 것으로 보아 이는 이온교환정도 약 100%에서는 최고의 NOx전환 능력을 보이나, 그 이상의 과량이 이온 교환되면 오히려 NOx 제거 능력이 감소한다는 Iwamoto *et al.* (1992)이 제시한 결과와 상치하며, 그 원인은 Cu이온이 과량으로 이온교환되어 이온의 형태로 존재하는 것이 아니라, 작은 금속 덩어리를 기공내에서 형성하여 활성이 저하되는 것으로 사료된다

**3.2 산소의 농도 및 물첨가에 따른 Cu-ZSM-5의 NOx 제거 활성결과**

NOx제거에 있어서 SCR (selective catalytic reduction)이나 NSCR (non selective catalytic reduction) 모두 산소농도가 반응활성에 직접적으로 또는 간접적으로 영향을 미친다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다. 일반적으로 여러 산화물 촉매상에서 산소 농도가 낮을 때는 산소 농도에 비례해서 빠르게 반응속도가 증가하다가 산소농도가 1 vol % 이상에서는 더 이상 반

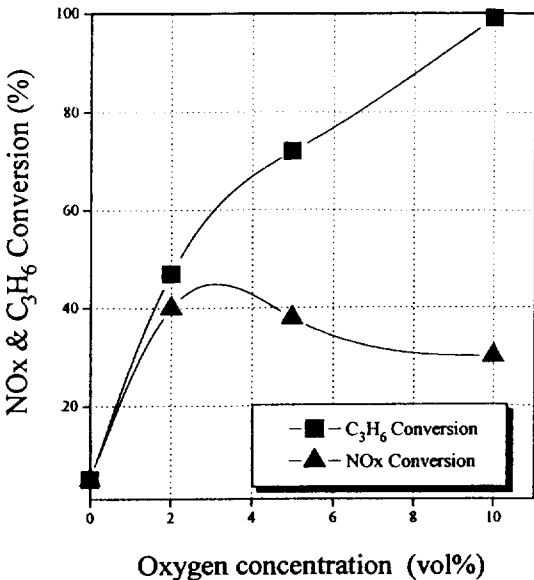


Fig. 4. NOx conversion as a function of oxygen content in simulated flue gas.  
 [Cat. weight=0.2 g, NO: 1,000 ppm, O<sub>2</sub>: 0~10] vol %, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 1,000 ppm, GHSV=30,000 h<sup>-1</sup>.]

응활성에 영향을 끼치지 못하며, 제올라이트 촉매의 경우에는 산소가 존재하지 않으면 반응이 일어나지 않는 것으로 알려져 있다 (Bosch *et al.*, 1988). 본 실험에서 산소의 농도에 따른 Cu-ZSM-5의 NOx제거 활성을 살펴보면, 그림 4에서 알 수 있듯이 산소가 없을 때에는 프로필렌 및 NOx의 전환율이 10% 미만으로 아주 저조하다. 그러나 산소를 2 vol %로 첨가하면 프로필렌 및 NOx의 전환이 증가하고 과량의 산소 (10 vol %)를 첨가 하였을 경우에는 NOx의 제거율이 떨어진다. 이는 산소 농도가 높을 때 반응활성이 오히려 감소하는 것은 과잉의 산소가 탄화수소와 반응하여 NO와 반응할 기회를 감소시키는 결과를 초래하여 활성이 감소하는 것으로 사료된다. 또한 과량의 산소 (10 vol %)가 존재할 때는 NO의 환원량이 줄어들고 프로필렌의 산화량이 증가하는 것으로 보아, 프로필렌이 NO 환원반응에 사용되는 것이 아니라 주로 산화반응에 사용되어 COx와 H<sub>2</sub>O로 전환됨을 알 수 있었다.

Cu-ZSM-5의 물에 대한 내구성 알아보기 위해 10 vol%의 수증기를 첨가하여 NO 제거 활성을 살펴보았다. Cu-ZSM-5에 수증기 (10 vol %)를 첨가하였을 경우, 그림 5에서 알 수 있듯이 현격한 활성저하를 보여

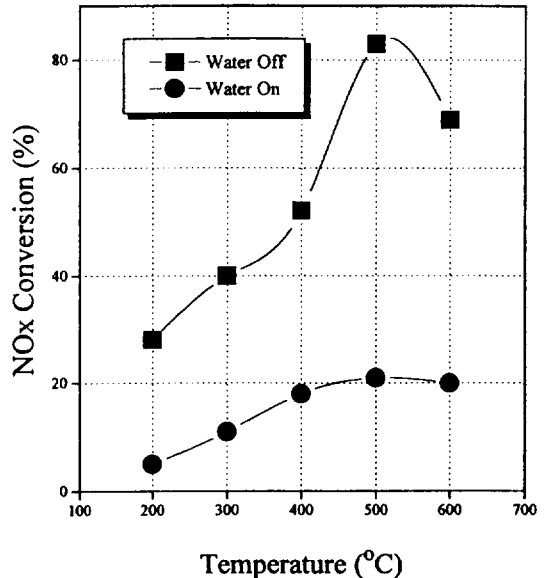


Fig. 5. NOx conversion with (10 vol %)/without (0 vol %) water.  
 [Cat. weight=0.2 g, NO: 1,000 ppm, O<sub>2</sub>: 2 vol %]  
 [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 1,000 ppm, GHSV=30,000 h<sup>-1</sup>, Water : 0~10 vol %]

주었다. 일반적으로 구리 이온은 산화와 흡착이 진행되는 동안 어떤 특정한 위치에 남아 있기보다는 제오라이트 격자 안으로 쉽게 이동하는 경향이 있는데, 물에 의한 활성저하 원인은 제오라이트 dealumination에 의해 이온교환된 Cu이온이 손실되거나, 또는 CuO 결정이 제오라이트 표면 안에서 성장하여 이것이 제오라이트 구조를 파괴하였기 때문으로 사료된다.

3.3 공이온 교환에 따른 ZSM-5상의 NOx 제거 활성결과

Cu-ZSM-5의 성능을 개선하기 위해 활성점으로 사료되는 Cu이온을 안정화시킬 목적으로 주기율표상의 2A족 금속(알칼리토 금속류; Mg, Sr, Ca)을 공이온 교환하였을 경우 NO제거 능력을 살펴보았다. 그림 6에서 알수 있듯이, Mg을 공이온 교환하였을 경우 NO제거 능력은 증가하였으나, Sr과 Ca을 공이온 교환하였을 경우에는 NO제거 능력이 저하되었다. 이는 Cu이온(0.72Å)보다 작은 Mg이온(0.65Å)이 알루미늄의 격자구조를 안정화하고, 구리의 aggregation을 막기 때문인 것으로 사료된다. 또한 촉매의 활성에 영향을 미치는 인자는 첫째, HC의 산화능력, 둘째, NO가 NO<sub>2</sub>로 전환되는 산화활성, 셋째, NO의 흡착능력 등을 들 수 있

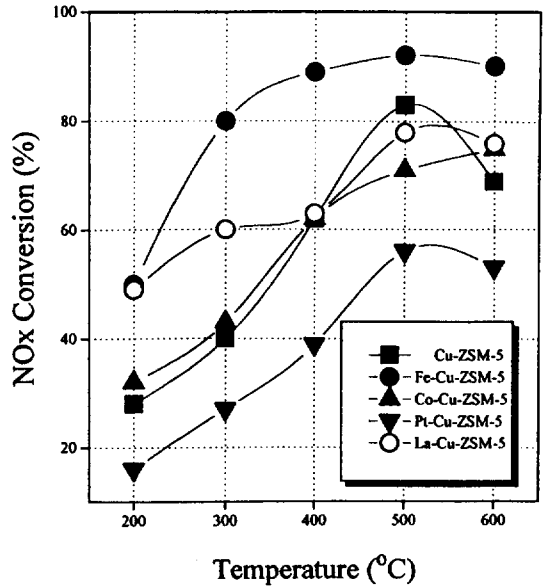


Fig. 7. Various transition metal addition effect on NOx conversion.

[cat. weight=0.2g, NO: 1,000 ppm, O<sub>2</sub>: 2 vol %,]  
[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 1,000 ppm, GHSV=30,000 h<sup>-1</sup>]

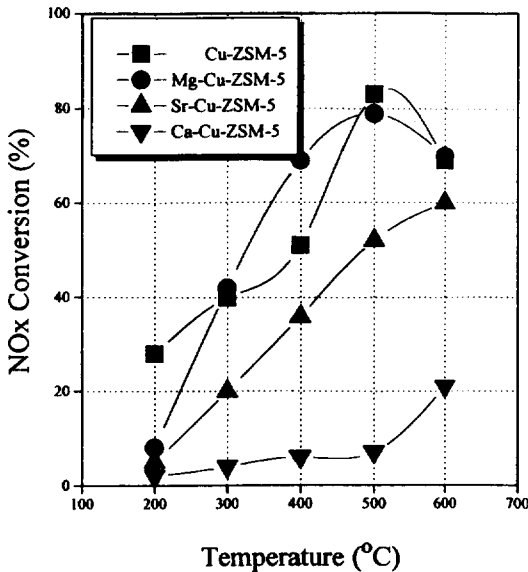


Fig. 6. Various alkaline earth metal addition effect on NOx conversion.

[cat. weight=0.2g, NO: 1,000 ppm, O<sub>2</sub>: 2 vol %,]  
[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 1,000 ppm, GHSV=30,000 h<sup>-1</sup>]

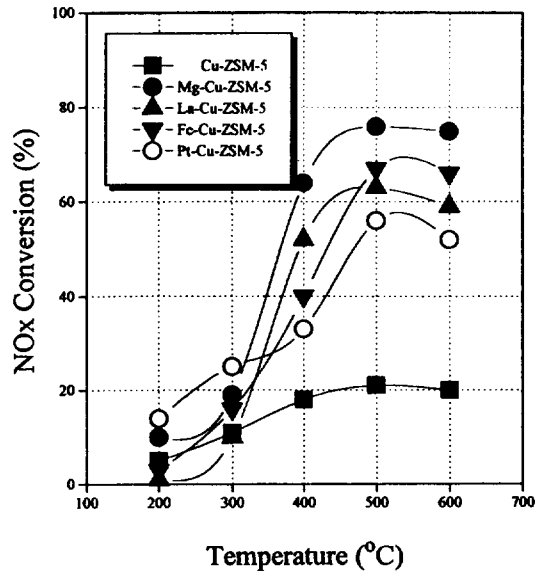


Fig. 8. Water vapor effect of various cocation CuZSM-5 on NOx conversion.

[cat. weight=0.2g, NO: 1,000 ppm, O<sub>2</sub>: 2 vol %,]  
[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 1,000 ppm, GHSV=30,000 h<sup>-1</sup>]

는데, Ca이나 Sr으로 공이온 교환한 Cu-ZSM-5는 Mg으로 공이온 교환한 Cu-ZSM-5보다 HC의 산화능력이 현저히 감소하였다.

즉 Mg/Cu-ZSM-5는 프로펜의 산화활성이 향상되어 선택도가 증가하여 NO제거 활성이 좋아진 것으로 사료된다. Misono *et al.* (1992)에 의하면, Ce-ZSM-5에 알칼리 토금속을 첨가시키면 NO환원 반응의 촉매활성이 상당한 증진을 보였고, 이의 원인을 환원제로 사용하는 프로펜의 높은 산화활성 때문이라는 본 실험 결과와 일치하는 보고를 하였다.

또한 Cu-ZSM-5에 전이금속 (La, Co, Fe)을 공이온 교환 하였을 경우 NO제거 활성을 살펴보았다. 그림 7에서 알 수 있듯이, 전이금속으로 공이온 교환한 촉매의 NO제거 활성이 전체적으로 Cu-ZSM5보다 우수한 NO제거율을 보여주었다. 이는 Cu와 전이 금속들간의 상승작용으로 인해 탄화수소의 선택도가 증가하였기 때문이거나, 또는 각기 금속이 독립적으로 활성점으로 작용하여 활성이 증가한 것으로 사료된다. 반면에 Pt를 공이온 교환한 Cu-ZSM-5의 NO제거 활성은 Cu-ZSM-5보다 저조하였는데, 이는 Pt 입자가 거대격자 안에 형성되고, 유동성  $Cu^{2+}$ 이온이 이 Pt 입자에 흡착된 후, 급격히 환원된다는 Woo *et al.* (1992)의 보고처럼 활성점인  $Cu^{2+}$ 이온이 환원되었기 때문으로 사료된다. 전체적으로 공이온 교환된 이원금속촉매가 단일금속 촉매보다 NO제거 활성이 우수한데, 이는 Jennifer (1995)의 보고에서와 같이, 각기 두 금속이 상승작용에 의해 독립적으로 활성점으로 작용하여 NO제거 활성이 증가한 것으로 사료된다.

공이온 교환한 ZSM-5촉매의 물에 대한 내수성을 알아보기 위해 10 vol %의 수증기를 첨가하여 NO제거 활성을 측정하여 보았다. 그림 8에서 알 수 있듯이, Cu-ZSM-5가 물에 대해 비활성화가 현저히 나타난 반면, 공이온 교환한 촉매는 물첨가 전 보다 NOx제거 활성이 약간 감소하였으나, Cu-ZSM-5 보다는 물에 대한 내수성이 훨씬 우수하였다. 이의 원인은 공이온 교환된 각 금속의 상호작용에 기인한 것으로 생각되며, 이에 대한 좀더 깊은 표면 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

### 3. 4 Mg/Cu-ZSM-5의 NOx제거 활성 결과

Mg/Cu-ZSM-5의 NOx제거 활성을 그림 9에서 살펴보면 Cu-ZSM-5보다 약간 증가하였으며, 10 vol %의 수증기가 첨가되어도 NO제거 활성에는 큰 변화가 없는 것으로 보아, 물에 대한 내수성이 Cu-ZSM-5에 비

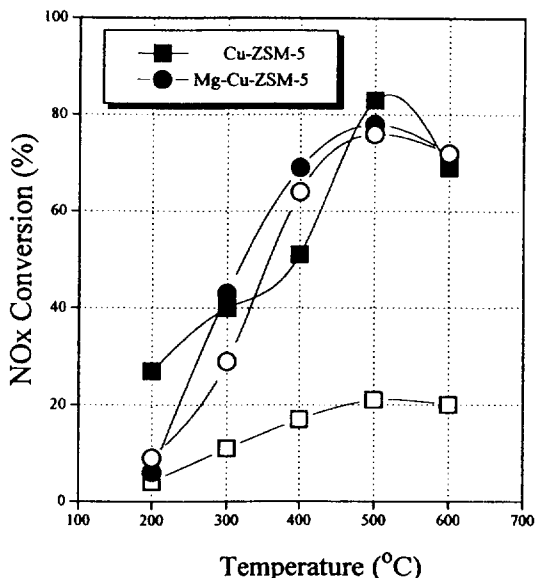


Fig. 9. Water vapor effect on Cu and Mg-Cu-ZSM-5. (Open symbol : 10 vol % water addition, Closed symbol : without water) [cat. weight=0.2g, NO: 1,000 ppm, O<sub>2</sub>: 2 vol %, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 1,000 ppm, GHSV=30,000 h<sup>-1</sup>]

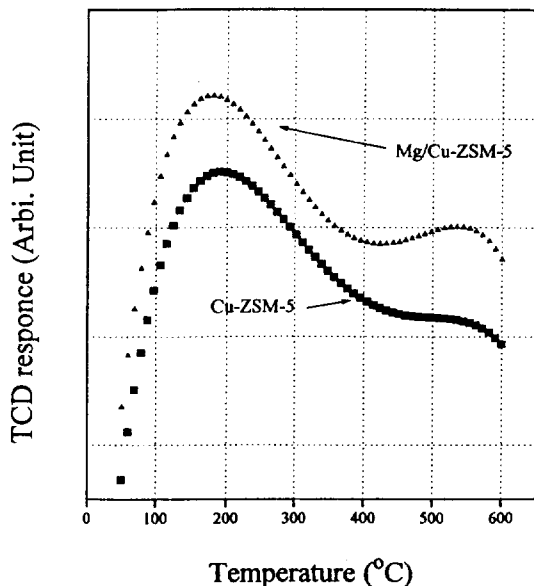


Fig. 10. NH<sub>3</sub> TPD pattern for Cu-ZSM-5 vs. Mg/Cu-ZSM-5. (cat. weight=0.2g, ramp=5°C/min)

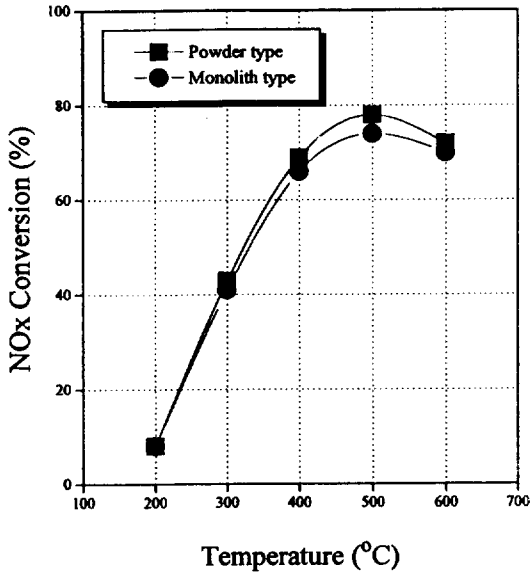


Fig. 11. Comparison of NOx conversion for different types of Mg/Cu-ZSM-5 catalyst.  
 [cat. weight=0.2g, NO: 1,000 ppm, O<sub>2</sub>: 2 vol %, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 1,000 ppm, GHSV=30,000~100,000 h<sup>-1</sup>]

해 상당히 증진되었다. Mg/Cu-ZSM-5가 물에 대한 내수성이 좋은 이유는 Cu이온보다 작은 Mg이온의 상호작용에 의해 CuO 입자의 형성이나 aggregation을 방해하여 물에 대한 비활성화를 억제한 것으로 사료된다.

NO의 선택적 환원반응에서 촉매의 산량 및 산강도는 활성과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다 (Hamada *et al.*, 1990). 특히, 산재가 낮은 촉매상에서의 NO의 선택적 환원이 제대로 진행되지 못함을 보고한 바 있다 (Yogo *et al.*, 1993). 따라서 산량 및 산강도의 변화 양상을 살펴보기 위해 화학흡착된 NH<sub>3</sub> 증은 탈착실험을 실시하여 그림 10에 나타내었다. Cu-ZSM-5는 200°C 부근에서 상당량의 약산점 (Lewis site로 추정됨)을 갖고 있으며, 500°C에서 미세한 강산점 (strong Bronsted site)을 갖고 있음을 확인할 수 있었다. 한편, Mg/Cu-ZSM-5 또한 200°C 부근에서 상당량의 약산점을 갖고 있었으며, 550°C 부근의 강산점이 Cu-ZSM-5보다 약간 증가하는 걸로 봐서 이것이 활성 증진의 원인으로 사료된다.

또한 Mg/Cu-ZSM-5의 상업적 응용 가능성을 타진하여 보기위해 기통성이 우수한 벌집형태의 단일암체 위에 washcoating한 후 NOx 제거 활성을 살펴보았을 경우, 그림 11에서 알 수 있듯이, 분말형태의 Mg/Cu-

ZSM-5와 유사한 활성을 나타내었다. 이것으로 미루어 보아, Mg/Cu-ZSM-5는 그 상업적 응용 가능성이 크게 기대된다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

전이금속을 Cu-ZSM-5에 공이온 교환한 촉매는 전체적으로 NO 제거 활성과 물에 대한 내수성이 우수하였는데, 이는 금속의 상호작용으로 인해 각기 독립적으로 NO 제거 활성에 기여한 것으로 사료된다. 특히 Cu-ZSM-5에 Mg를 공이온 교환하였을 경우, NO 제거 활성과 물에 대한 내수성이 가장 우수하였는데, 이는 Mg가 Cu이온을 안정화시키기 때문인 것으로 사료되며, 기통성이 우수한 벌집형태의 단일암체 위에 washcoating 하였을 경우에도 우수한 NOx 제거 활성을 보이는 것으로 보아 그 상업적 응용 가능성이 크게 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 학술진흥재단 (과제번호: 01E0616)에서 지원받아 수행하였음을 알려드립니다. 연구비를 지원해 주신 관계자 여러분께 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, and M. Tabata (1990) Highly selective reduction of nitrogen oxides with hydrocarbons over H-form zeolites catalysts in oxygen-rich atmospheres, *App. Cat.*, 64, L1-L4.

Petunchi, J.O., G. Sill, and K. Hall (1993) Studies of the selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons, *App. Cat.*, 2, 303-321.

Jennifer, S.F., M. Deeba, R.J. Farrauto, G. Beri, and A. Haynes (1995) Lean NOx reduction with hydrocarbons over Ga/S-ZrOx and S-GaZr/zeolite catalysts, *Appl. Cat.*, B 79-96.

Yogo, K., M. Ihara, I. Terasaki, and E. Kikuchi (1993) Selective catalytic reduction of nitric oxide by ethene on gallium ion-exchanged ZSM-5 under oxygen-rich conditions, *App. Cat. Lett.*, L1-L5.

- Iwamoto, M., H. Yahiro, K. Tanda, N. Nizuno, Y. Mine, and S. Kagawa (1991) Removal of nitrogen through a novel catalytic process : 1. Decomposition on excessively copper ion exchanged ZSM-5 zeolites, *J of Phys. Chem.*, 3727-3730.
- Misono, N. and K. Kondo (1991) Catalytic removal of nitrogen over rare earth ion-exchanged zeolites in the presence of propene and oxygen, *Chem. Lett.*, 1001-1002.
- Sasaki, M., H. Hamada, Y. Kintaichi, and T. Ito (1992) Role of oxygen in selective reduction of nitrogen monooxide by propane over zeolite and alumina-based catalysts, *Catalysis Letter*, 15, 297-304.
- Sato, S., Y. Yu-u, H. Yahiro, M. Mizuno, and M. Iwamoto (1991), Cu-ZSM-5 zeolite as highly active catalyst for removal of nitrogen monooxide from emission of diesel engines, *App. Cat.*, 70, L1-L5.
- Woo, S.I. D.H. Ahn, J.S. Lee, M. Nomura, W.M.H. Sachtler, and G. Moretti (1992) Pretreatment chemistry in the preparation of silica-supported Pt, Ru, and Pt-Ru catalysts : An in situ UV diffuse reflectance study, *J of Cat.*, 133, 191-201.
- Zhangg, W., H. Yahiro, N. Mizuno, J. Izumi, and M. Iwamoto (1992) Adsorption-desorption properties of nitrogen monooxide on metal ion-exchanged zeolites, *Chem. Lett.*, 851-854.