

메탄올을 환원제로 사용하는 과잉산소 분위기에서 La_2O_3 촉매를 이용한 NO의 환원에 관한 연구

김 상 환¹⁾ · 유 현 주¹⁾ · 박 정 규^{*2)}

건국대학교 화학공학과¹⁾ · 건국대학교 기계공학과²⁾

Catalytic Reduction of Nitric Oxide in Oxygen-Rich Exhaust with Methanol over La_2O_3 Catalysts

Sang Hwan Kim¹⁾ · Hyun Ju Yoo¹⁾ · Jung-Kyu Park^{*2)}

¹⁾Department of Chemical Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

²⁾Department of Mechanical Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

(Received 8 September / Accepted 31 January 2005)

Abstract : Nitric oxide(NO) reduction by methanol was investigated over La_2O_3 catalysts in the presence and absence of oxygen. In the absence of O_2 , CH_3OH reduced NO to both N_2 and N_2O , with selectivity to N_2 formation decreasing from 81-88% at 623K to 47-71% at 723K. With 1.2% O_2 in the feed, the rates were 4-8 times higher, but the selectivity to N_2 dropped from 50% at 623K to 9% at 723K. The specific activities with La_2O_3 for this reaction were higher than those for other reductants; for example, at 773K with hydrogen a specific activity of $34 \mu\text{mol NO}/\text{sec} \cdot \text{m}^2$ was obtained whereas that for methanol was $638 \mu\text{mol NO}/\text{sec} \cdot \text{m}^2$. The Arrhenius plots were linear under differential reaction conditions, and the apparent activation energy was consistently near 15 kcal/mol with CH_3OH . Linear partial pressure dependencies based on a power rate law were obtained and showed a near-zero order in CH_3OH and a near-first order in H_2 .

Key words : Nitric oxide(일산화질소), NO reduction(NO 환원), Methanol(메탄올), La_2O_3 (산화란타넘), Excess oxygen(과잉산소)

1. 서론

자동차 엔진과 공장 보일러에서 배출되는 질소산화물(NO_x)은 유독한 환경 오염물질로 산성비와 오존을 형성하여 인체 및 동물에 심각한 피해를 주고 있다.¹⁾ 따라서, 미국에서는 일찍이 1970년부터 이에 대한 규제를 시작하였고 점차적으로 이의 규제는 강화되어 왔으며 질소산화물을 일정한 수준 이상으로 제거하기 위하여는 촉매를 사용하여야 한다.²⁾ 자동차의 촉매전환기에 사용되고 있는 백

금(Pt), 팔라듐(Pd) 및 로듐(Rh)을 담지한 삼원촉매(Three-Way Catalyst)는 양론적인 공연비에서는 매우 효과적이거나,³⁾ 디젤엔진이나 가솔린엔진의 희박연소 조건에서는 질소산화물을 효과적으로 제거할 수 없다.⁴⁾ 더욱이, 촉매가 장기간 산소에 노출되면 활성이 떨어진다. 대부분의 고정원에서 배출되는 질소산화물은 암모니아를 환원제로 사용하는 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)을 사용하여 제거하고 있고 산소의 존재하에서도 촉매의 성능이 우수하나, 암모니아의 저장, 수송 및 배출로 인한 안전, 환경 및 경제적인 문제점이 해결해야 할 과제이다. 따라서, 희박연소의 산화분위

*To whom correspondence should be addressed.
jungkyup@konkuk.ac.kr.

기에서 질소산화물을 효과적으로 제거하고 환경 오염의 염려가 없는 경제적인 방법의 개발이 필요하다.

최근에 산화분위기에서 메탄을 사용하여 NO를 제거하는 Cu-ZSM-5 촉매가 발견되면서,⁵⁾ 이온교환 제올라이트(Ion-Exchanged Zeolite), 금속산화물(Metal Oxide), 담체에 지지한 귀금속(Noble Metal) 및 금속산화물(Metal Oxide) 촉매에 대한 관심이 높아지면서 NO를 제거하기 위하여 탄화수소를 환원제로 사용하는 연구가 다양하게 진행되고 있다.^{6,7)} 이러한 새로운 공정들은 삼원촉매와는 다르게 산소의 존재에 의하여 촉매의 활성이 증가하나 673K 이상의 고온에서는 촉매의 활성이 급격히 떨어지고(Bend-Over), 수증기나 황산화물이 존재하는 경우에 촉매의 활성이 떨어지는 문제점이 있다.⁸⁾

여러 가지의 연구결과가 NO의 환원제로 알콜이 매우 바람직하다고 발표하였다. 이 중에서 Hamada 등⁹⁾은 673K 이하의 저온에서 산소가 존재하는 경우에도 메탄올이 우수한 환원제의 역할을 한다는 사실을 발견하였다. 메탄올이 Cu-ZSM-5 촉매상에서는 NO의 환원에 대한 활성을 거의 나타내고 있지 않으나, 알루미늄,⁹⁻¹³⁾ 금속으로 담지시킨 알루미늄^{3,9,11-13)} 및 다른 종류의 제올라이트^{3,9)}에서는 NO에 대한 활성을 보여주었다. 더욱이, 금속으로 담지시킨 알루미늄은 산소 및 수증기의 존재하에서도 NO의 환원에 대한 활성, 안전성 및 선택성을 나타내었다. 그러나, 메탄올에 의하여 NO의 환원 반응을 지배하는 반응메카니즘에 대한 연구는 거의 진행되지 않고 있다. Hamada 등⁹⁾은 산소의 존재하에 메탄올이 높은 활성을 나타내는 데는 이산화질소(NO₂)의 형성이 매우 중요한 역할을 한다고 제안하였고 산소가 존재하지 않으면 873K 이하에서 메탄올에 의하여 알루미늄 촉매상에서 NO가 많은 양이 환원되지 않으나 NO₂는 573K에서 아주 높은 활성을 보여주었다. Tabata 등¹³⁾은 금속을 담지시킨 촉매에 있어 금속 자체로는 활성을 나타내지 않으나 금속과 알루미늄의 상호작용에 의하여 촉매의 활성을 증가시킨다고 주장하였다. Huang 등¹⁴⁾은 산소가 존재하는 경우에 NO가 산화란타넘(La₂O₃) 촉매상에서 일산화탄소(CO) 및 수소(H₂)와

반응하여 환원된다고 발표하였다.

따라서, 메탄올이 La₂O₃ 촉매상에서 NO와 반응하여 우수한 환원제의 역할을 할 수가 있다고 기대할 수 있으며 본 연구에서는 산소가 존재하는 경우에 La₂O₃ 촉매상에서 메탄올에 의하여 NO를 환원시키는 반응에 대하여 촉매의 활성과 선택성을 살펴 보고 NO 환원반응의 반응속도론을 살펴보고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 La₂O₃(Aldrich, 99.9%) 촉매는 먼저 1023K에서 산소를 흘려 보내면서 10시간 동안 소성시켰고, 이의 표면적은 BET Surface Analyzer(Micrometrics Co. ASAP 2000)을 이용하여 N₂를 물리흡착시켜 측정하였다. 반응속도론은 이미 기술된 바 있는 미소반응기를 사용하여 1기압에서 실험하였다.¹⁵⁾ 반응기 전후에 있어서 혼합기체의 농도는 Mass Spectrometer(Ametek Co. M200), Gas Chromatograph(Yanaco Co. G-3800) 그리고 Chemiluminescence NO-NO₂-NO_x Analyzer(Thermo Environmental Instruments Co. 42C)를 사용하여 혼합기체의 H₂, N₂, O₂, NO, CO, CO₂, N₂O 및 CH₃OH 등의 농도를 측정하였다. H₂O 피크는 관측되었으나 정량적으로 분석할 수 없었으며 NO 환원반응의 부산물인 methyl nitrite(CH₃ONO) 및 formaldehyde(HCHO)는 양이 적어 분석에 어려움이 있었다. 가스 크로마토그래프는 이들을 분리하기 위하여 Chromosorb 102 Column (0.32mm×2.5m)을 사용하였으며 기체를 분석하기 이전에 453K에서 헬륨을 30cc(STP)/min.으로 1시간동안 흘려 보내어 활성화시켰다. 온도는 232K에서 2-2.5분간 유지시켰다가 35-40K/min의 가열속도로 453K까지 가열시켜 이 온도에서 3-5분간 유지시켜 전체적으로 분석시간은 11-14분이 소요되었다.

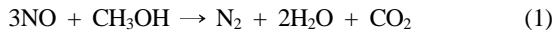
촉매는 실험을 시작하기 전에 973K에서 9.8% O₂/He 가스를 20cc/min.의 유량으로 1시간동안 흘려 보내 탄소의 침적물을 제거시켰다. 실험에 사용한 가스는 4.0% NO/He, 9.80% O₂/He 그리고 운반가스로 He을 사용하였으며, 가스의 순도는 NO 및 O₂가 99% 이상 그리고 He은 99.999% 이상으로 고순도

의 가스를 사용하였다. 순수한 헬륨을 얼음으로 채워져 273K를 유지하고 있는 메탄올 기포발생기를 통과시켜 메탄올을 반응기에 공급하였으며 기포발생기로부터 반응기에 이르는 관은 메탄올의 응축을 방지하기 위하여 323K로 가열시켰다.

산소가 존재하지 않는 경우에 Arrhenius plot을 얻기 위하여 623-823K에서 NO의 환원반응을 일으켰고 공급물의 유량은 45cc(STP)/min.를 유지시켜 최종적으로 반응기에 공급되는 NO 및 CH₃OH의 농도는 각각 1.8% 및 0.6%가 되도록 하였다. 산소가 존재하는 경우에는 공급물중의 각각의 가스농도는 유사하나 공급물의 유량이 45cc(STP)/min.인 경우에 1.2% O₂가 공급물에 존재하도록 조절하였다. 산소가 존재하는 경우에는 298-773K의 넓은 온도범위에 대하여 고찰하였다. NO 환원반응의 NO 및 CH₃OH에 대한 반응차수를 결정하기 위하여 산소가 존재하지 않는 경우에는 다른 반응물의 분압을 일정하게 유지시킨 가운데 한 반응물의 분압을 변화시키면서 723-798K사이의 다른 네가지 온도에서 실험을 수행하였다. 반응기의 조건이 미분반응기를 유지할 수 있도록 전환율이 20% 이하가 되도록 하였으며 반응차수를 결정하기 위하여 멱수 반응속도(Power Rate Law)를 가정하였다. CH₃OH에 대한 반응차수를 결정하기 위하여는 NO의 분압을 14 Torr(1.8%)에서 일정하게 유지시키고 CH₃OH의 분압을 2.3-16 Torr(0.3-2.1%)사이에서 변화시켰으며, 반면에 NO에 대한 반응차수는 CH₃OH의 분압을 12 Torr(1.5%)에 유지시키고 NO의 분압을 3.6-19 Torr(0.5-2.5%)사이에서 변화시키면서 실험을 수행하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

촉매를 소성시킨 후에 측정된 BET 표면적은 2.2 m²/g으로 매우 낮게 나타났다. 공급물에 포함된 1.8%의 NO와 0.6%의 CH₃OH는 아래의 식 (1)에서 알 수 있는 바와 같이 NO를 완전하게 환원시킬 수 있는 양론적인 비이다.



그러나, NO의 환원반응에 의하여 부산물로 N₂O

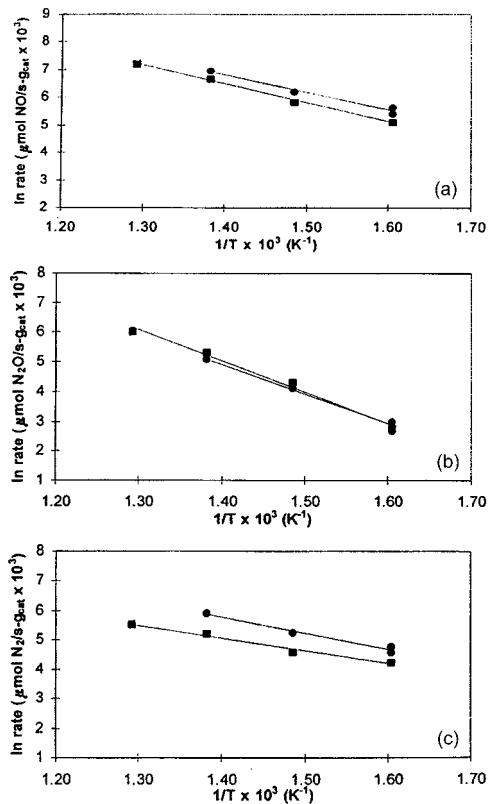


Fig. 1 Arrhenius plots for (a) NO disappearance, (b) N₂ formation and (c) N₂O formation. Reaction conditions: 1.8% NO, 0.6% CH₃OH in He, P₁ = 760 torr

가 함께 생성될 수도 있다.

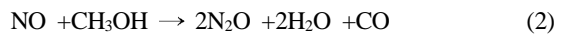


Fig. 1(a)에 나타난 바와같이 NO가 N₂ 및 N₂O로 전환하는 데 소요되는 활성화에너지(Activation Energy)를 결정하기 위하여 두가지 촉매를 사용하여 실험을 수행함으로써 이에 대한 오차를 최소화 하였다. NO의 환원반응에 의하여 부산물로 N₂O가 생성됨으로 N₂ 및 N₂O 생성에 대한 활성화에너지를 결정하기 위하여 각각의 Arrhenius plot을 Fig. 1(b) 및 (c)에 도시하였다. 이들에 대한 활성화에너지, N₂ 및 N₂O 생성에 대한 활성과 N₂에 대한 선택도(Selectivity)를 Table 1에 요약하여 놓았으며 N₂에 대한 선택도는 다음의 식 (3)과 같이 정의하였다.

$$\text{선택도} = \frac{N_2 \text{의 몰수}}{N_2 \text{의 몰수} + N_2O \text{의 몰수}} \times 100\% \quad (3)$$

Table 1 Arrhenius runs for NO reduction by CH₃OH^a

| Run | NO | | N ₂ formation | | N ₂ O formation | | | Selectivity to N ₂ (%) | |
|----------------|------------------------------|------------------------------|--|------|------------------------------|--|------|-----------------------------------|------|
| | E _a (kcal/mol) | E _a (kcal/mol) | Activity(μmol/sm ² ×10 ³) | | E _a (kcal/mol) | Activity(μmol/sm ² ×10 ³) | | 623K | 723K |
| | | | 623K | 723K | | 623K | 723K | | |
| 1 ^b | 13 | 9 | 49 | 183 | 21 | 6.6 | 74 | 88 | 71 |
| 2 ^b | 15 | 12 | 31 | 82 | 20 | 7.0 | 93 | 81 | 47 |
| 3 ^c | 17 | 8 | 30 | 58 | 21 | 30.0 | 607 | 50 | 9 |
| 3 ^d | 19 | (-6) | 28 | 15 | 28 | 10.0 | 596 | 74 | 2 |

a Reaction conditions : 1.8% NO, 0.6% CH₃OH, balance He, P₁ = 760 torr.

b 0% O₂ in feed.

c 1.2% O₂ in feed, no correction for homogeneous reaction.

d 1.2% O₂ in feed, contribution from homogeneous subtracted.

Table 2 Comparison of NO reduction over La₂O₃(0% O₂)

| Reductant | E _a (kcal/mol) | | | Activity at 773K(μmol/sm ² ×10 ³) | | |
|---------------------------------|---------------------------|----------------|------------------|--|----------------|------------------|
| | NO | N ₂ | N ₂ O | NO | N ₂ | N ₂ O |
| CH ₄ ^a | 19 | 19 | - | 3.5 | 1.7 | - |
| H ₂ ^a | - | 31 | 29 | 34.0 | 3.5 | 13.6 |
| CO ^a | - | 35 | 19 | 15.0 | 0.9 | 6.6 |
| CH ₃ OH ^b | 15 | 10 | 21 | 638 | 128 | 191 |

a Taken from [15]. Reaction conditions: 1.7% NO and 0.45% CH₄ or 1.7% H₂ or 1.7% CO in He.

b Reaction conditions: 1.8% NO and 0.6% CH₃OH in He.

활성화에너지는 NO 및 CH₃OH의 전환율이 20% 이하인 실험에서 얻은 자료만을 사용하여 Arrhenius plot으로부터 구하였다. NO를 환원시킬때에 N₂O가 다량으로 생성됨으로 N₂ 및 N₂O의 생성에 대한 활성화에너지를 구하기 위하여 이들의 Arrhenius plot을 Fig. 1(b) 및 1(c)에 도시하였다. NO의 환원반응에서 산소가 존재하지 않을 경우에 환원제로 CH₃OH를 사용하는 경우의 활성화 에너지는 환원제로 CH₄, H₂ 및 CO를 사용하는 경우의 활성화 및 활성화에너지와 비교하여 Table 2에 요약하여 놓았다. 이에 의하면 환원제인 CH₃OH도 CO 및 H₂와 같이 NO의 환원시에 N₂는 물론 많은 양의 N₂O를 생성하나 CH₃OH를 사용하는 경우에는 N₂ 생성에 대한 활성화 에너지가 훨씬 적음을 알 수 있다. 더욱이 활성화는 CH₃OH를 환원제로 사용할 때가 H₂를 환원제로 사용할 때에 비하여 20배 정도, CO를 환원제로 사용할 때에 비하여는 40배 정도 높음을 확인할 수 있었다.

메탄올은 CO₂ 및 CO로 산화되며 CO₂는 식 (1)에서 알 수 있는 바와같이 NO의 환원반응시에 N₂와 함께 생성되는 반면에, CO는 식 (2)에 나타난 바와

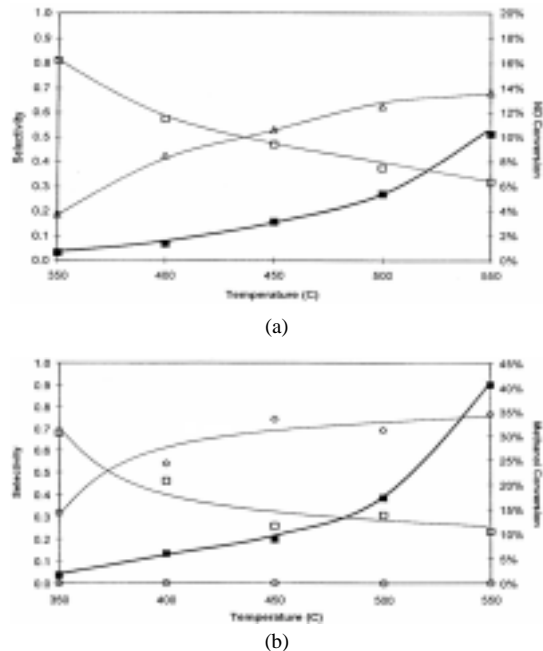


Fig. 2 Product formation during NO reduction by CH₃OH over La₂O₃ in the absence of O₂. (a) N-based products: (□) N₂, (△) N₂O, (●) NO conversion; (b) C-based products: (◊) CO, (□) CO₂, (○) HCHO, (■) CH₃OH conversion. Reaction conditions: 1.8% NO, 0.6% CH₃OH in He, P₁=760 torr

같이 NO의 환원반응시에 N₂O와 함께 생성된다. Fig. 2(a)와 2(b)를 비교하여 보면 이러한 경향을 확인할 수가 있다. NO의 환원반응시에 예상되는 균일계 기상반응(Homogeneous Gas-Phase Reaction)을 고찰하기 위하여 반응기에 촉매를 채우지 않은 상태에서 빈반응기실험(Blank Test)을 하였다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와같이 산소가 존재하지 않는 경우에는 673K 이상에서는 균일계 기상반응이 NO의 환원반응에 작은 역할밖에 할 수 없고 La₂O₃가 NO의 환원반응에서 HCHO의 발생을 저해하고 있음을 확인할 수 있었다.

위 반응에서 1.2% O₂가 존재하는 경우에 유량, NO 및 CH₃OH 농도가 동일한 조건에서 산소의 영향을 살펴본 결과에 의하면 산소가 존재하지 않을 때와 비교하여 Fig. 4에 나타난 바와같이 산소가 존

재할 때에는 균일계 기상반응이 중요한 역할을 할 수 있다. 두가지 경우에 커다란 차이점은 모든 온도범위에서 메탄올의 전환율이 크게 다르다는 것이다. 산소가 존재하는 경우에는 573K의 저온에서도 메탄올의 전환율이 40%에 이르며 많은 양의 methyl nitrite가 생성된다. 이 반응은 실온에서도 일어날 수 있는데 NO, O₂ 및 CH₃OH가 여러단계의 균일계 기상반응을 일으켜 methyl nitrite를 생성시킬 수도 있다. Koda 등¹⁶⁾은 N₂O₄가 methyl nitrite를 형성하는데 참여하고 있다고 제안하였다.

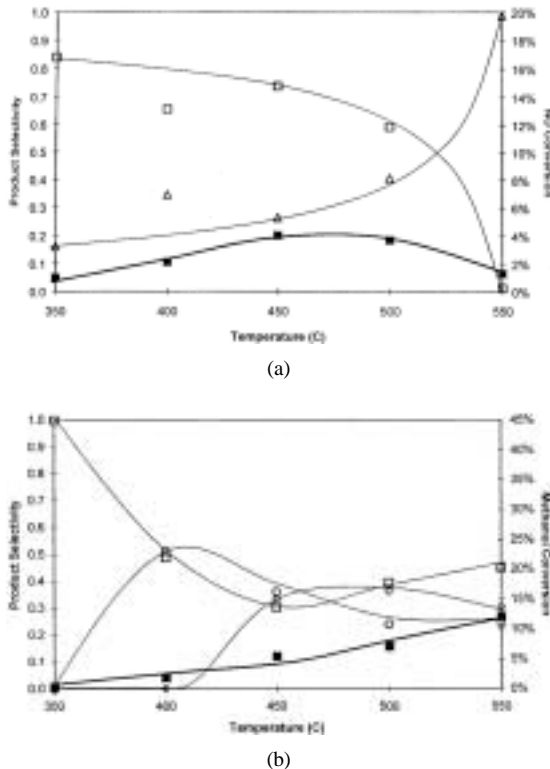


Fig. 3 NO reduction by CH₃OH in the absence of O₂ in empty reactors. (a) N-based products: (□) N₂, (△) N₂O, (■) NO conversion; (b) C-based products: (◇) CO, (□) CO₂, (○) HCHO, (■) CH₃OH conversion. Reaction conditions: 1.8% NO, 0.6% CH₃OH in He, P_i=760 torr

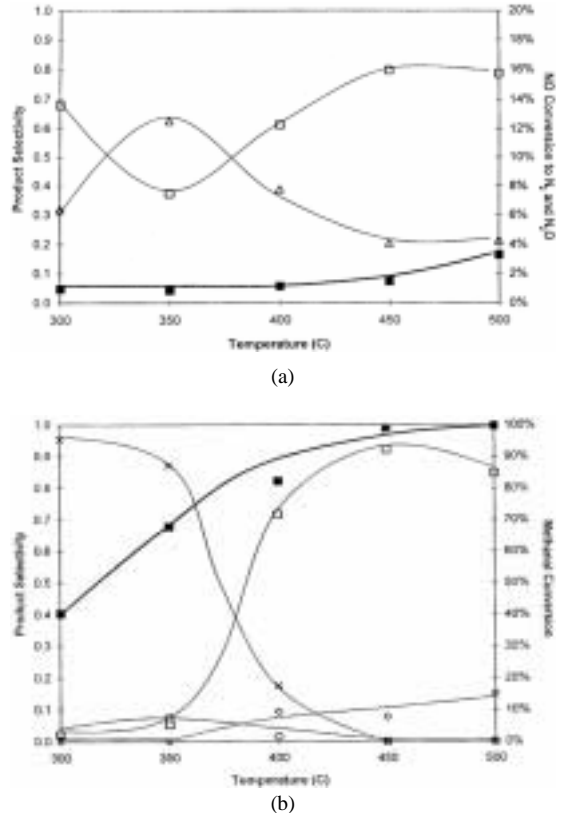
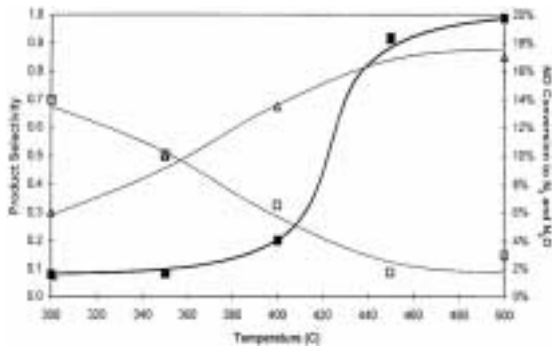


Fig. 4 NO reduction by CH₃OH in the presence of O₂ in empty reactors. (a) N-based products: (□) N₂, (△) N₂O, (■) NO conversion; (b) C-based products: (◇) CO, (□) CO₂, (○) HCHO, (x) methyl nitrite, (■) CH₃OH conversion. Reaction conditions: 1.8% NO, 0.6% CH₃OH in He, P_i=760 torr

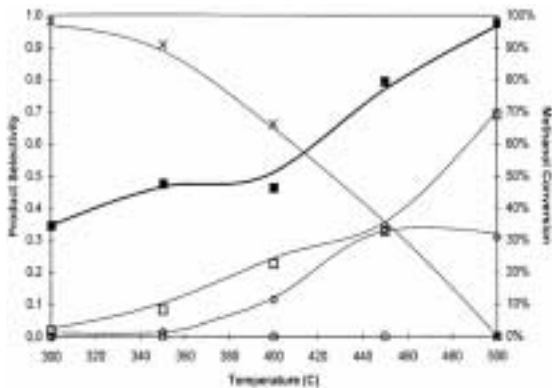


Methyl nitrite는 673K 이상의 온도까지 생성물에 많은 양이 존재하며 N₂와 N₂O의 생성은 저해를 받음을 알 수 있다.

Fig. 5에 NO, CH₃OH 및 O₂사이의 반응에서 La₂O₃의 영향을 도시하였다. 균일계 기상반응이 활발하게 일어나고 673K 이하에서는 이 반응에 촉매가 중요한 역할을 하지 못하며 700K 이하에서는 methyl nitrite가 많은 양이 형성됨을 알 수 있다. 그러나 673K 이상에서는 La₂O₃는 NO의 전환율을 증가시키고, HCHO의 생성을 억제하며 높은 수율로 CO를 생성시킴을 확인할 수 있었다. Fig. 6에 반응속도에



(a)



(b)

Fig. 5 NO reduction by CH₃OH over La₂O₃ in the presence of O₂. (a) N-based products: (□) N₂, (△) N₂O, (■) NO conversion; (b) C-based products: (◇) CO, (□) CO₂, (○) HCHO, (×) methyl nitrite, (■) CH₃OH conversion. Reaction conditions: 1.8% NO, 0.6% CH₃OH in He, P_t = 760 torr

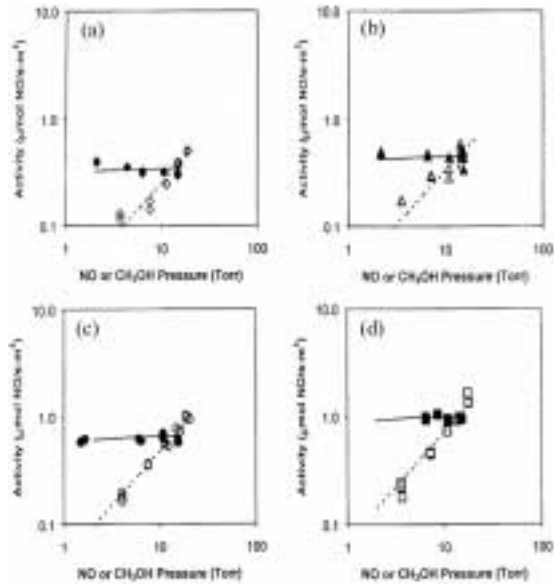


Fig. 6 Determination of reaction orders on NO and CH₃OH partial pressures: (a) 723, (b) 748, (c) 773, and 798K. Solid lines and points represent CH₃OH and dashed lines and open symbols represent NO

관한 멱수법칙을 이용하여 구한 반응물 분압에 대한 반응차수로부터 CH₃OH에 대한 반응차수는 0에 가까운 값이며 NO에 대한 반응차수는 거의 1에 가까운 값을 알 수 있으며 Table 3에 온도에 따른 반응차수를 요약하여 놓았다.

Table 3 Reaction order for NO reduction with CH₃OH(0% O₂)

| | Temperature | Reaction order | |
|------------------|-------------|----------------------|------|
| | (K) | (CH ₃ OH) | (NO) |
| NO disappearance | 723 | -0.1 | 0.9 |
| | 748 | -0.1 | 0.7 |
| | 773 | -0.1 | 1.0 |
| | 798 | -0.1 | 1.0 |

4. 결론

산소가 존재하지 않을 때와 존재할 때에 La₂O₃ 촉매상에서 CH₃OH을 이용한 NO의 환원에 대하여 살펴 보았다. 산소가 존재하지 않을 경우에는 N₂ 생성에 대한 활성은 다른 환원제인 CH₄, H₂ 및 CO를 사용할 경우보다 훨씬 큼을 알 수 있다. 그러나 CH₃OH는 CH₄에 비하여 N₂/N₂O의 비에 대한 낮은

선택도를 나타내어 이를 증가시키는 연구가 필요하나 H_2 및 CO 와 비교하는 경우에는 비슷한 값을 보여 주었다. NO의 환원반응에서 CH_3OH 에 대한 활성화에너지는 15 kcal/mol을 나타내었고 CH_3OH 및 NO에 대한 반응차수는 각각 -0.1 및 1.0을 알 수 있었다. 산소가 존재할 경우에는 NO의 환원반응은 300K에서 CH_3OH 가 30% 이상 methyl nitrite로 전환하는 균일계 기상반응에 의하여 매우 복잡해짐을 알 수 있다. 이러한 반응은 623K 이하에서 관측된 반면에 고온에서는 전형적인 산화에 의한 생성물인 CO_2 및 H_2O 가 생성되었다. 특히 623-823K에서는 NO의 N_2 및 N_2O 로의 전환율은 산소가 존재하지 않을 때보다 아주 높은 값을 보여 주었다. 메탄올에 의한 NO의 환원은 다른 촉매에 비하여 La_2O_3 가 넓은 온도범위에 걸쳐 활성을 나타내고 더욱 우수한 촉매활성을 보여줌을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 2002년도 건국대학교 교원연구년의 지원과 연구년을 보낼 수 있도록 허락하여 준 Pennsylvania State University의 협조로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- 1) M. Shelef, "Selective Catalytic Reduction of NO_x with N-free Reductants," Chem. Rev., Vol.95, p.209, 1995.
- 2) K. C. Taylor and J. C. Schlatter, "Selective Reduction of Nitric Oxide over Noble Metals," J. Catal., Vol.63, p.53, 1980.
- 3) K. C. Taylor, "Automobile Catalytic Converters," Catal. Rev. Sci. Eng., Vol.35, p.457, 1993.
- 4) K. Masuda, K. Tsujimura, K. Shinoda and T. Kato, "Silver-Promoted Catalysts for Removal of Nitrogen Oxides from Emission of Diesel Engines," Appl. Catal. B, Vol.8, p.33, 1996.
- 5) M. Iwamoto, H. Furakawa, Y. Mine, F. Uemura, S. Mikuyira and S. Kagawa, J. Chem. Soc. Chem. Commun., p.1272, 1986.
- 6) J. N. Armor, "Environmental Catalysts," Appl. Catal. B, Vol.1, p.221, 1992.
- 7) F. J. Janssen, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, FRG, 1997.
- 8) K. C. C. Kharas, H. J. Robota and D. J. Liu, "Deactivation in Cu-ZSM-5 Lean-Burn Catalysts," Appl. Catal. B, Vol.2, p.225, 1993.
- 9) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sadaki, T. Ito and T. Yoshinari, "High Efficiency of Alumina and H-Zeolite Catalysts for Selective Reduction of Nitrogen Monoxide by Methanol in the Presence of Oxygen and Water Vapor," Appl. Catal. A, Vol.88, p.L1, 1992.
- 10) T. Yamamoto, A. Noda, T. Sakamoto and Y. Sato, Soc. Automot. Eng., Soec. Publ., Vol.1140, p.113, 1996.
- 11) M. Tabata, H. Tsuchida, K. Miyamoto, T. Yoshinari, H. Yamazaki, H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki and T. Ito, "Reduction of NO_x in Diesel Exhaust with Methanol over Alumina Catalysts," Appl. Catal. B, Vol.6, p.169, 1995.
- 12) S. G. Masters and D. Chadwick, "Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide from Stationary Diesel Sources by Methanol over Promoted Alumina Catalysts," Catal. Today, Vol.42, p.137, 1998.
- 13) M. Tabata, H. Hamada, F. Suganuma, Y. Yoshinari, H. Tsuchida, Y. Kintachi, M. Sasaki and T. Ito, Catal. Lett., Vol.25, p.55, 1994.
- 14) S. J. Huang, A. B. Walters and M. A. Vannice, "NO Reduction with H_2 or CO over La_2O_3 and Sr-Promoted La_2O_3 ," J. Catal., Vol.173, p.229, 1998.
- 15) S. H. Kim and J.-K. Park, "Catalytic Removal of Nitric Oxide in Oxygen-Rich Exhaust with Methane over Metal Ion-Exchanged Zeolites," Transactions of KSAE, Vol.10, p.32, 2002.
- 16) S. Koda, K. Yoshikawa, J. Okada and K. Akita, "Reaction Kinetics of Nitrogen Dioxide with Methanol in the Gas Phase," Environ. Sci. Technol., Vol.19, p.262, 1985.