

탄화수소 환원제 변화가 Fe/ZSM5 촉매를 사용하는 탈질 HC-SCR 반응에 미치는 영향

김성수*, 김대영**, 오세용**, 유승준***, 박정환****, 김진걸****[†]

*한국에너지기술연구소 폐자원 에너지 센터, **서강대학교 화공과,
서남대학교 환경·화공학부, *순천향대학교 나노화공과

Effect of Change of Hydrocarbon Reductant on HC-SCR over Fe/ZSM5 Catalyst

SEONGSOO KIM*, DAEYOUNG KIM**, SEYONG OH**, SEONGJEON YOO***,
JEONGHWAN PARK****, JINGUL KIM****[†]

*Wastes Energy Center, Korea Institute of Energy Research

**Dept. of Chemical Eng., Sogang University

***Dept. of Environmental and Chemical Eng., Seonam University

****Dept. of Chemical Eng., Soonchunhyang University

ABSTRACT

HC-SCR was conducted using Fe/ZSM5 catalyst coated over 200 cpi cordierite in the conditions of atmospheric pressure and 200°C-500°C. Among the tested hydrocarbon reductants, isobutane (i-C₄H₁₀) showed the highest de-NO_x yield of 69% at 320°C with the mole ratio of reductant/NO_x = 1.0. De-NO_x yield resulted by the change of alkane reductant was increased as the carbon number of alkane reductant was increased. The order of increase of de-NO_x yield was proportional to the order of decrease of bonding energy between C and H of reductant, where the H abstraction step from alkane molecule could be the rate controlling step of HC-SCR.

KEY WORDS : HC-SCR(탄화수소-선택적 촉매반응), de-NO_x(탈질), Fe/ZSM5(철/제올라이트5), Reductant (환원제)

1. 서 론

주로 고정 오염원에서 발생하는 연소가스의 탈질을 위하여 사용되는 NH₃계 SCR(selective catalytic

reduction) 기술은 90%에 가까운 탈질 효율이 가능한 장점이 있으나, 부식성이 강한 NH₃의 특성상 취급시 NH₃ 유출 위험성과, 이에 대한 대처 방법에서 어려움이 크며^{1,2)}, 특히 오염원이 자동차와 같은 이동 오염원인 경우 환원제인 NH₃를 별도로 싣고 다녀야 하므로 자동차 배기가스 탈질을 위하여 이 기술을 적용하기는 어려운 것으로 판단된다.

[†]Corresponding author : jgksch@sch.ac.kr

[접수일 : 2011.3.15 수정일 : 2011.4.13 게재확정일 : 2011.4.22]

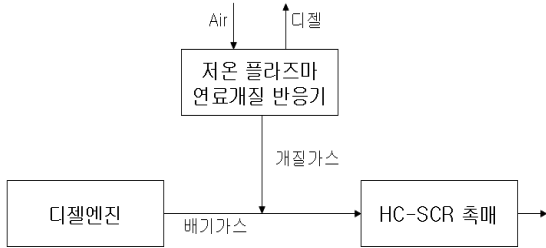
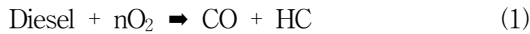


Fig. 1 Conceptual diagram of HC-SCR process to convert NO_x exhaust gas into clean gas.

이러한 NH₃ 사용에 따른 기술적 어려움을 대신 하기 위하여, 급변 개발하고자 하는 기술은 첫째, 저온 플라즈마 개질 반응기를 이용하여 자동차 연료로 사용하는 디젤을 개질하여 탄화수소를 생성하고, 둘째, 생성된 탄화수소를 자동차용 디젤엔진에서 발생하는 배기가스의 환원제로 적용하여, 배기가스에서 발생하는 질소 산화물을 HC-SCR 반응 하에 탈질하고자 하는 미래기술이다. 자동차에서 디젤로부터 탄화수소를 직접 생산하는 방법 중의 한 가지는 아래 반응과 같이 저온 플라즈마 연료개질 반응기를 자동차에 탑재하여 디젤을 반응 (1)과 같은 개질가스생성을 위한 부분산화반응에 의하여 개질가스(H₂/CO/HC 혼합물)로 전환시키는 것이다³⁾.



본 연구의 목표는 Fig. 1에 도시된 바와 같이 저온 플라즈마 연료개질장치를 이용하여 디젤을 개질가스로 전환시 발생 가능한 여러 경질탄화수소(light hydrocarbon)를 엔진 배기가스에 연속 주입하여 HC-SCR 촉매 반응의 환원 성능에 미치는 영향을 보기 위하여 촉매 합성방법의 영향, 환원제 종류의 영향, 환원제 농도의 영향등을 파악해보고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 개발하고자 하는 SCR 촉매로는 NO_x 전환율과 배기가스중의 수분과 O₂에 대한 저항성이 우수하여 HC-SCR 촉매로 많은 관심을 받고있는

Fe/ZSM-5 촉매가 사용되었다^{4,5)}.

2.1 DI(dry impregnation) 합침법

Iron(III) Chloride(FeCl₃, Aldrich) 전구체를 사용하여 Zeolyst사의 ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃ 몰비=23)에 금속성분 무게 기준하여 Fe 함량 4%로 합침한 후 110°C로 2시간 승온하여 12시간 유지 후 400°C로 2시간 동안 승온 후 400°C로 3시간 유지시켜 소성하였다.

2.2 HC-SCR 반응 실험장치 및 실험 방법

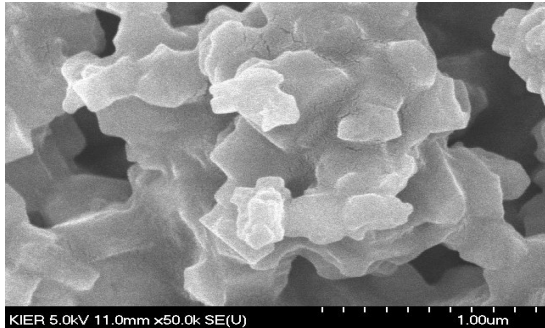
본 연구에서 사용된 HC-SCR 반응 실험장치에 공급되는 원료는 He를 비활성 balance로 사용하고 탄화수소(환원제) 1000-2000ppm, NO 1000ppm, O₂ 1.5~8%로 사용하였다. GHSV 30000hr⁻¹, 모사가스의 유량은 1.0리터/분 이었다. 촉매 반응기에는 촉매가 코팅된 Honeycomb(20mm × 20mm × 50mm, 200 CPSI)이 장입되었다. 촉매반응기 출구에서의 모사가스의 성분은 NDIR 방식(Ziemens)의 분석기를 사용하여 NO, NO₂, N₂O, CO, O₂ 농도를 분석하였으며 HP 6890 GC를 사용하여 HC, CO, CO₂, N₂ 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

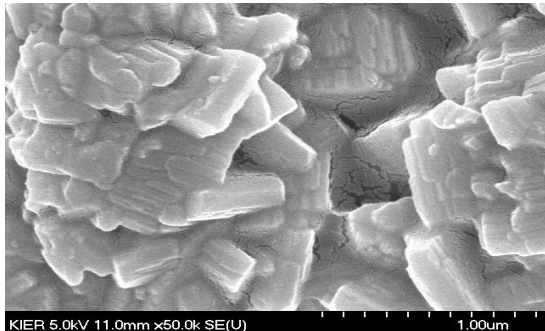
3.1 촉매 특성 분석

3.1.1 SEM/EDX

Fig. 2는 합성된 촉매의 SEM 사진을 보여준다. 합침된 전이금속이 수십 nm 크기의 입자로 존재하여, SEM 사진으로 전이금속의 합침여부를 확인할 수는 없었으나 EDX 분석을 통하여 촉매 표면에서 전이금속의 합침 농도를 알 수 있었다. 그림 (a)는 CVD 방법으로 합성된 Fe/ZSM-5 촉매의 사진이며 표면에서의 Al과 Fe의 조성은 각각 2.81wt.%와 8.27 wt.%였다. 그림 (b)는 DI 방법으로 합성된 Fe/ZSM-5 촉매의 사진이며 표면에서의 Al과 Fe의 비는 2.11wt.%와 2.76wt.%였다.



(a)



(b)

Fig. 2 SEM result: (a) Fe/ZSM-5 (CVD), (b) Fe/ZSM-5 (DI)

3.1.2 TEM(transmission electron microscope)

Fig. 3은 합성된 촉매의 TEM 사진을 보여준다. Fig. 3의 (a)는 DI 합침법으로 합성된 Fe/ZSM-5 촉매이다. Fe 분말이 ZSM-5 표면에 5nm 이하의 크

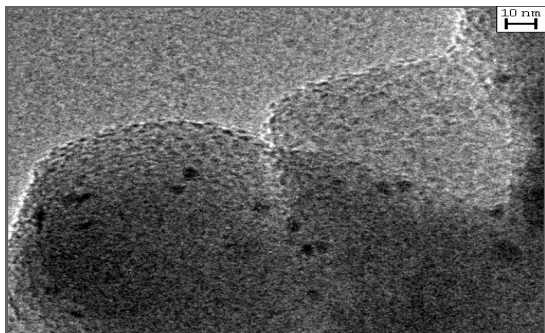


Fig. 3 TEM result:of Fe/ZSM-5 (DI)

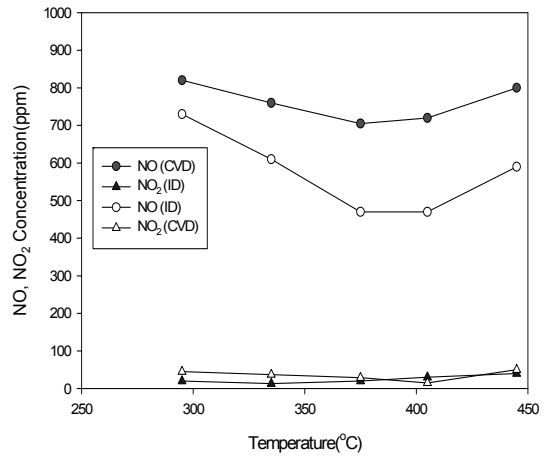


Fig. 4 HC-SCR result using Fe/ZSM5 (CVD) and Fe/ZSM5 (DI) (NO 1000 ppm, i-C4H10 1000 ppm, O₂ 1,5%)

기로 비교적 균일하게 분포하고 있다는 것을 알 수 있다.

3.2 HC-SCR 반응에 미치는 영향

3.2.1 촉매 합성 방법의 영향

과잉교환 Fe/ZSM-5는 화학증착방법(CVD) 뿐만 아니라 다른 방법으로도 합성이 가능하다. 공기가 없는 상태에서 ferrous oxalate와의 수상 이온교환⁶⁾, Fe(II) chloride⁷⁾, Fe(III) chloride⁸⁾, FeSO₄·7H₂O⁹⁾의 고체상 이온교환 등이 예이다.

화학증착방법 방법으로 합성된 Fe/ZSM-5 촉매는 i-C₄H₁₀을 환원제로 사용하는 경우 NO_x 전환율이 우수한 것으로 알려져 있으며, 이 우수한 반응성에 대한 이유는 많은 연구에도 불구하고 아직까지 명확하지 않으나 [(HO)Fe-O-Fe(OH)]¹² 복합체의 존재가 한 가지 가능한 이유로 제시되어 있다¹⁰⁻¹²⁾.

Fig. 4는 Fe/ZSM-5의 합성방법이 HC-SCR 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 분말상태의 Fe/ZSM-5 촉매를 화학증착과 건식합침 방법으로 합성하여 NO_x 환원 반응성을 비교한 결과를 보여준다.

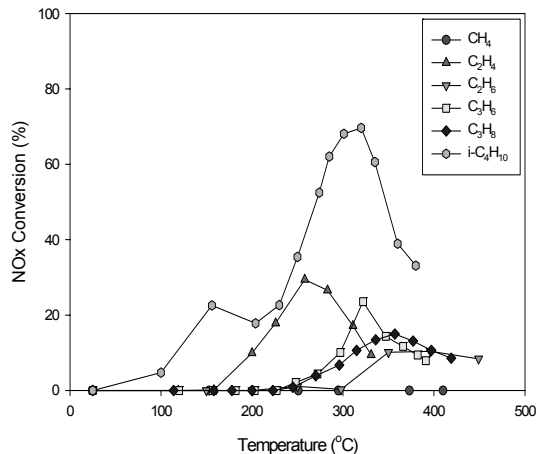
이 그림에서 볼 수 있듯이, 문헌으로 보고된 것과 같이 화학증착 방법으로 합성한 촉매의 반응성이

건식담지 방법으로 합성한 촉매보다 더 우수하지는 않았다. 이러한 현상에 대한 원인을 밝히기 위하여는 Fe/ZSM-5 촉매상에서 아직까지 명확하지 않은 활성점의 위치를 규명하기 위한 연구가 계속되어야 할 것으로 사료된다.

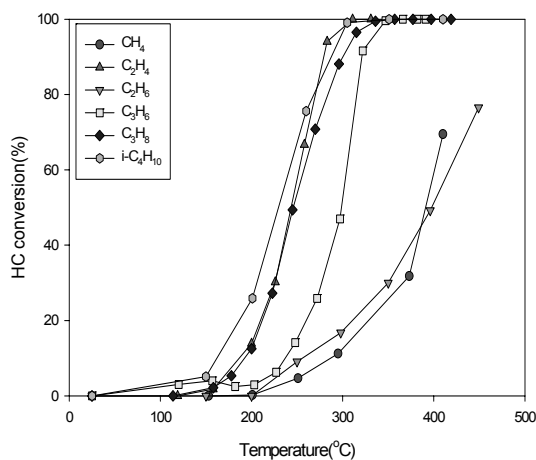
Fig. 4에 나타난 결과에 따라 CVD 합성법 및 건식법에 의하여 제조된 Fe/ZSM5 촉매의 탈질 성능이 크게 차이가 나지 않으므로, 상업적으로 대량 생산이 용이한 건식함침 방법으로 합성된 Fe/ZSM5를 사용하였다.

3.2.2 환원제 종류의 영향

Fig. 5에서 Fig. 7까지 CH₄, C₂H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀ 등의 alkane과 C₂H₄, C₃H₆ 등의 alkene을 환원제로 사용한 HC-SCR 반응실험 결과이다. 가스의 조성은 NO 농도 약 1000ppm, NO₂ 농도 약 50ppm, 환원제인 탄화수소 농도 약 1000ppm이었고, O₂ 농도는 약 1.5%였다. Fig. 5의 (a)는 탄화수소의 종류가 NO_x 전환율에 미치는 영향과 탄화수소 전환율을 보여준다. Fig. 5의 (a)에서 볼 수 있듯이, NO_x 전환율은 환원제의 종류와 관계없이 반응온도가 증가함에 따라 증가하여 최고값을 통과한 후 감소하며, 이러한 현상은 고온영역에서 탄화수소와 O₂ 사이의 반응이 탄화수소와 NO_x 사이의 반응과 경쟁하기 때문으로 보인다¹³⁾. Fig. 5의 (a)에서 alkane의 경우, C₂H₆와 CH₄가 환원제 일 때 NO_x 전환율이 거의 미미하였고, C₃H₈이 환원제인 경우 360°C에서 13%의 최고 NO_x 전환율을 가졌으며, i-C₄H₁₀이 환원제인 경우 320°C에서 69%의 최고 NO_x 전환율을 가졌다. 탄화수소 환원제는 탄소수가 증가함에 따라 CH₄ ≈ C₂H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀ 순서로 더 낮은 온도에서 NO_x 전환율이 증가하는 것으로 나타나며, NO_x 전환율의 최대값 또한 이러한 순서로 증가하였다. 이에 따라 alkane의 반응성 순서는 이들 탄화수소의 C-H 결합에너지 크기의 순서와 역비례하며, 이러한 현상은 alkane이 환원제로 Fe/ZSM-5 촉매와 같이 사용될 때에 alkane을 구성하는 C-H 결합으로부터 H 해리 단계가 HC-SCR 반응 속도지배단계일 가능성을 나타낸다.



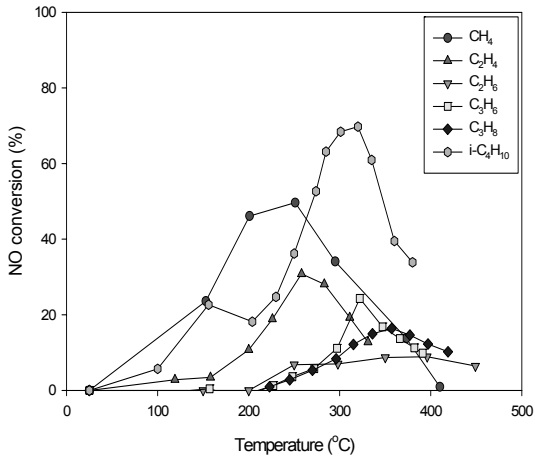
(a)



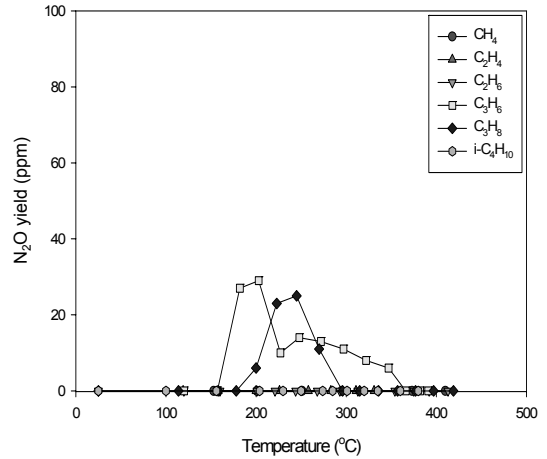
(b)

Fig. 5 NO_x conversion and HC Conversion from HC-SCR using Fe/ZSM-5 (NO 1000, NO₂ 50 ppm, HC 1000, O₂ 1.5%, He balance)

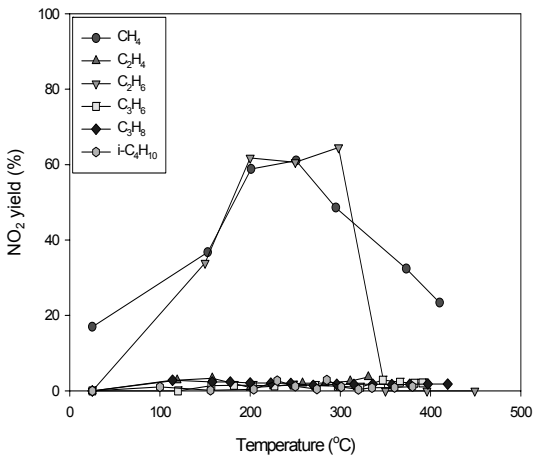
반면에 Fig. 5 (a)에서 alkene이 환원제인 경우, C₂H₄가 260°C에서 30%의 최고 NO_x 제거효율을 가졌고 C₃H₆는 320°C에서 22%의 최고 NO_x 제거효율을 가져 C₂H₄가 C₃H₆보다 반응성이 더 우수함을 알 수 있다. 이러한 현상은 C₂H₄의 C-H 결합에너지가 C₃H₆의 C-H 결합에너지보다 더 큼을 감안하면 alkene의 경우 C-H 결합에너지만으로 환원제의 반응성을 예측할 수 없다는 것을 나타낸다. Chen 등¹⁴⁾도 Fe/ZSM-5를 촉매로 CH₄, C₃H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀을 환



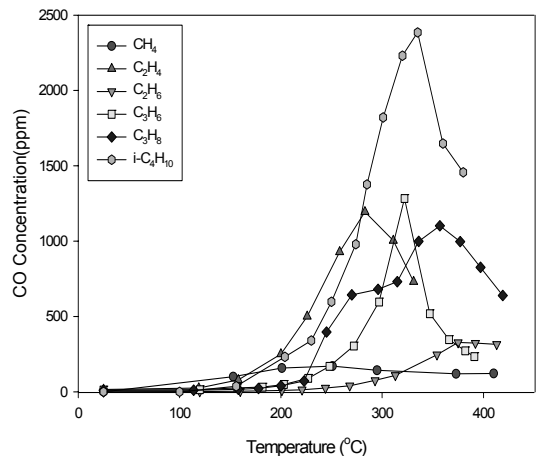
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 6 NO conversion and NO₂ yield from HC-SCR using Fe/ZSM-5 (NO 1000, NO₂ 50 ppm, HC 1000, O₂ 1.5%, He balance)

Fig. 7 N₂O and CO concentration (NO 1000, NO₂ 50 ppm, HC 1000, O₂ 1.5%, He balance)

원제로 사용하여 HC-SCR 반응실험을 한 바 있는데 C₃H₆가 가장 반응성이 낮은 환원제임을 보고하였다. 그들은 C₃H₆의 낮은 반응성을 촉매표면에 더 많은 탄소류 침전물이 형성되어 촉매 반응점과 환원제의 접촉을 방해하기 때문으로 설명하였다. Chen 등¹⁵⁾의 연구결과를 참고로 하면 Fig. 4의 (b)에서 C₂H₄가 C₃H₆보다 반응성이 더 우수한 이유는 C₃H₆가 C₂H₄보다 탄소류 침전물을 더 많이 생성하였거나 C₃H₆의 분자크기가 C₂H₄보다 더 커서 탄소류 침

전물 층을 지나 촉매 반응점과 접촉하기가 더 어렵기 때문으로 추정된다.

Fig. 5의 (b)는 동일한 조건에서의 각 탄화수소 전환율을 보여주며, Fig. 5 (a)의 NO_x 전환율과 유사한 탄화수소 전환율을 나타낸다. alkane의 경우 i-C₄H₁₀이 가장 낮은 온도에서 100% 전환되었으며 그 다음으로 C₃H₈, C₂H₆, CH₄의 순서로 전환되었다. 반면에, alkene의 경우 C₂H₄가 C₃H₆보다 더 낮은 온도에서 더 높은 탄화수소 전환율을 나타내었다. CH₄와 같이 탄소수가 작은 환원제를 사용할수록 NO_x의

전환율이 감소하는 것을 고려하면, 대부분의 탄화수소 소 전환은 O₂와의 산화반응에 의한 것으로 보인다. 반면에 탄소수가 증가할수록 탄화수소는 NO_x와 반응하여 탈질 반응을 수행하는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 동일한 조건에서의 HC-SCR 실험에서 얻어진 NO 전환율과 NO₂ 수율을 보여준다. CH₄를 제외한 alkane과 alkene의 NO 전환율은 앞서의 NO_x 전환율과 거의 비슷한 추세를 나타내며, 그 이유는 Fe/ZSM-5 촉매 사용시 NO₂의 발생이 미미하였기 때문임을 알 수 있다.

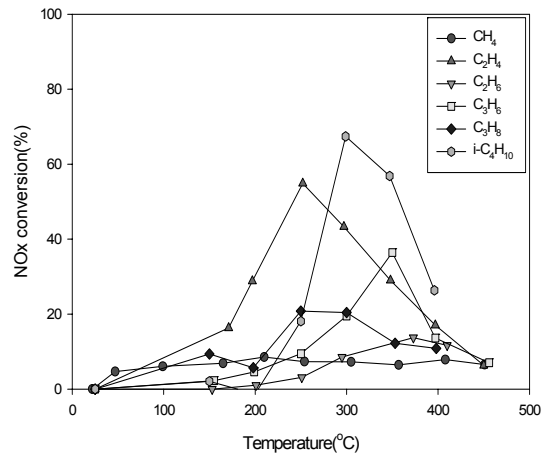
CH₄의 경우 NO 전환율이 상당히 높아 250°C에서 48%나 되었지만 NO₂ 수율도 상당히 높기 때문에 Fig. 5의 (a)에 나타난 바와 같이 NO_x 전환율이 거의 나타나지 않는 것을 이해할 수 있다.

Fig. 7은 동일한 조건에서의 HC-SCR 실험에서 얻어진 N₂O 농도와 CO 농도를 보여준다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 다른 탄화수소를 환원제를 사용할 때는 N₂O가 생성되지 않았으나 C₃H₈과 C₃H₆를 환원제로 사용하는 경우 최고 20~30ppm의 N₂O가 생성되었다.

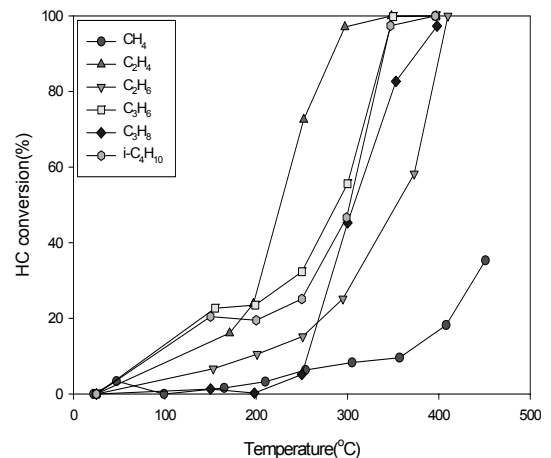
Fig. 7의 (b)에서 볼 수 있듯이, CO 농도는 Fig. 5의 (a)의 NO_x 전환율과 비슷한 변화양상을 보였다. 즉 온도가 증가함에 따라 CO 농도가 증가하여 NO_x 전환율이 최고였던 반응온도에서 최고값을 통과한 후 다시 감소하였는데 CO 농도의 감소는 반응온도가 증가함에 따라 CO가 CO₂로 산화되었기 때문으로 보인다.

3.2.3 환원제 농도의 영향

Fig. 8에서 Fig. 10까지 탄화수소의 농도를 2000ppm으로 증가시켜 환원제/NO_x의 비를 두 배로 증가시켰을 때의 HC-SCR 반응실험 결과를 보여주고 있다. Fig. 8의 (a)에서 볼 수 있듯이, NO_x 제거율의 전반적인 변화 양상은 환원제/NO_x비가 1일 때와 비슷하며 환원제의 사용량이 증가한 관계로 NO_x 전환율이 Fig. 5에서 Fig. 7까지 탄화수소/NO_x의 비가 1인 경우보다 증가하였음을 알 수 있다. 탄화수소의 농도뿐만 아니라 O₂ 농도 역시 1.5%에서 8.0%로 크게



(a)

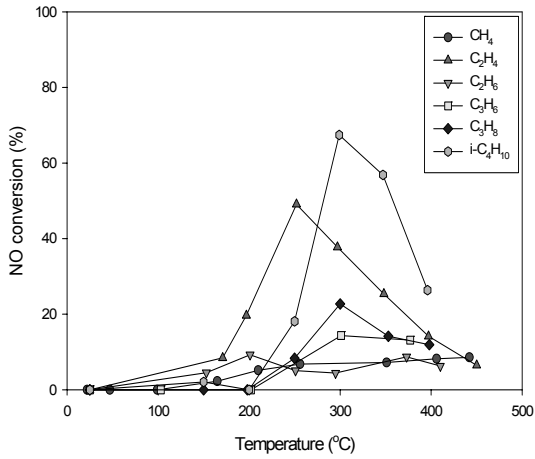


(b)

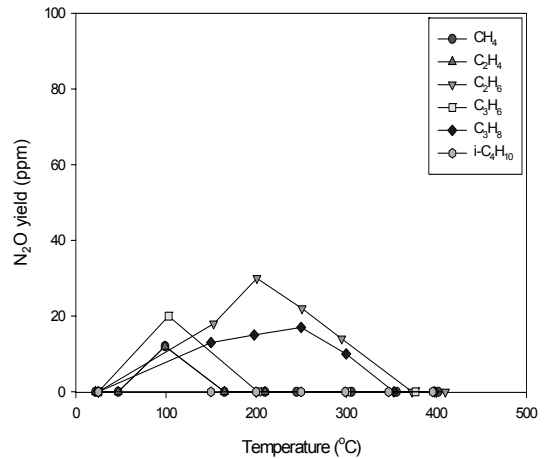
Fig. 8 NO_x and HC Conversion from HC-SCR using Fe/ZSM-5 (NO 1000, NO₂ 50 ppm, HC 2000, O₂ 8%, He balance)

증가하였음을 감안하면, 이러한 현상은 O₂에 의한 NO 및 탄화수소간의 산화반응보다 탄화수소에 의한 환원반응이 더 활발히 일어났음을 나타낸다.

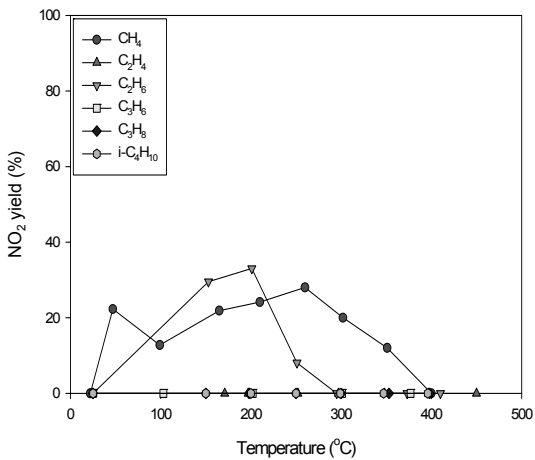
Fig. 8의 (b)는 탄화수소 전환율의 변화를 보여주고 있는데 탄화수소/NO_x의 비가 1인 경우에 비하여 CH₄, C₂H₆, C₃H₈ 등 alkane의 경우 200°C 이하의 저온영역에서는 더 낮은 온도에서 전환이 시작되었으며, C₂H₄와 C₃H₆ 등 alkene의 경우도 더 낮은 온도에서 전환이 시작되는 것을 알 수 있다. 이러한 현상



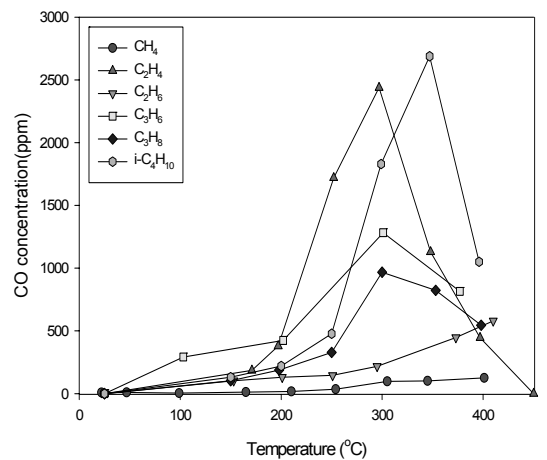
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 9 NO conversion and NO₂ yield (NO 1000, NO₂ 50 ppm, HC 2000, O₂ 8%, He balance)

Fig. 10 N₂O Yield, and CO concentration from HC-SCR using Fe/ZSM-5 (NO 1000, NO₂ 50 ppm, HC 2000, O₂ 8%, He balance)

은 저온영역에서는 환원제 농도 증가가 환원제 전환반응 속도를 증가시키는 방향으로 영향을 주기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 9의 (a)와 (b)는 각각 NO 전환율과 NO₂ 수율의 변화를 보여준다. NO 수율은 전반적으로 Fig. 5의 (a)의 NO_x 전환율과 유사한 추이를 보였으며, NO₂는 Fig. 6의 (b)의 환원제/NO_x 비가 1일때와 같이 CH₄와 C₂H₆를 환원제로 사용한 경우에만 발생하였으나 NO₂ 수율은 크게 감소하였다. 이러한 현

상은 사용된 환원제인 CH₄와 C₂H₆의 사용량이 증가함에 따라 NO_x가 N₂로 환원되었고 그 결과 NO_x 전환율이 증가하였음을 나타낸다.

Fig. 10의 (a)와 (b)는 N₂O와 CO 농도의 변화를 보여준다. Fig. 7 (a)에서 볼 수 있듯이, 환원제/NO_x 비가 1인 경우는 C₃H₆와 C₃H₈이 환원제로 사용된 경우에만 N₂O가 발생하였으나 Fig. 10의 (a)에서 볼 수 있듯이 환원제/NO_x 비가 2인 경우는 모든 환원제에 대하여 N₂O가 발생하였다. 이러한 현상의 설

명을 위한 반응 중간체의 명확한 규명이 필요한 것으로 사료된다.

3.3 HC-SCR 반응 메카니즘

HC-SCR 반응기구는 지금까지 20개 가까이 제안되었으나, 사용된 촉매와 환원제가 다양하기 때문에 모든 경우에 공통적으로 적용 가능한 반응기구는 없다. 다양한 메카니즘은 NO_x 분해 반응기구와 유기 성분 표면 중간체 반응 기구(organic surface intermediates mechanism) 두 가지로 보고되고 있다⁸⁾. 이 반응기구는 주로 제올라이트와 산화물 촉매에 대하여 적용되는 반응기구이며 다음과 같이 두 가지로 대분 할 수 있다.

첫 번째 반응기구에서는 탄화수소와 NO_x가 반응하여 R-NO_x 또는 C_xH_yN_yO_z로 표시되는 중간체가 생성되며 이 중간체는 N₂ 분자를 직접 생성하거나, isocyanate기, ammonia, oxyme기, nitrile기, azo 또는 azoxy 화합물, amine 또는 amide 화합물, nitrosonium 화합물, oximate 등의 또 다른 중간체의 생성을 거쳐 N₂ 분자를 생성한다. 두 번째 반응기구에서는 O₂와 NO_x가 환원제로서 작용하여 산소결핍 화합물 C_xH_yO_z를 중간체로 생성하며 이 중간체로부터 다른 중간체를 생성한 후 N₂가 생성된다.

여러 가지 organic surface intermediates mechanism 중에서도 Sachtler가 제안한 반응기구⁹⁾는 본 연구에서 사용된 Fe/ZSM-5 촉매의 HC-SCR 반응에 적용이 가능한 것으로 판단된다. Sachtler가 제안한 반응기구에서는 NO+N₂가 촉매반응에 의하여 NO₂로 산화되고 금속표면의 활성점에서 R-NO_x 복합체가 형성된다. 이 새로운 중간체가 NO+N₂ 또는 NO₂와 반응하여 중간체로부터 N원자 1개, NO₂로부터 N원자 1개를 제공받아 N₂ 분자를 생성하게 된다.

4. 결 론

1) 환원제로 여러 탄화수소중에서도 i-C₄H₁₀를 사용시 NO_x 전환율이 가장 우수하여 환원제/NO_x 비가 1.0일때 320°C에서 69%의 높은 NO_x 전환율이 가능하였다.

2) Alkane계 환원제의 반응성은 탄소수 증가에 따른 CH₄ ≈ C₂H₆ < C₃H₈ < i-C₄H₁₀의 순서로 증가하였고, 이러한 순서는 탄화수소의 C-H 결합에너지 크기 감소 순서와 일치하며 alkane을 구성하는 C-H 결합으로부터의 H 제거가 속도지배 단계일 가능성을 나타낸다.

3) Alkene계 환원제는 C₂H₄의 C-H 결합에너지가 C₃H₆의 C-H 결합에너지보다 더 큼에도 C₂H₄가 C₃H₆보다 반응성이 더 우수하였으며 이러한 현상은 alkene의 경우 C-H 결합에너지만으로는 환원제의 반응성을 예측할 수 없다는 것을 나타낸다.

참 고 문 헌

- 1) J. H. Lee, J. W. Park, S. S. Kim, S. J. Yoo and J. G. Kim, "Kinetics of hydrogen rich ethanol as reductant for HC-SCR over Al₂O₃ supported Ag catalyst", Trans. Korean Hydrogen and New Energy Soc., Vol. 21, I. 6, 2010, pp 519-525
- 2) J. G. Kim, M. J. Lee, H. M. Lee, J. Y. Jeon, S. S. Kim and S. S. Yoo, "Study of efficiency of hydrogen rich biodiesel as reductant for HC-SCR over Al₂O₃ supported Ag catalyst", Trans. Korean Hydrogen and New Energy Soc., Vol. 20, No. 3, 2009, pp 232-237
- 3) 이현주 외, 산업자원부 전력연구 개발사업 1차년도 연구보고서, R-2004- 0-096, 2005.
- 4) Chen, H.-Y., Sachtler, W.M.H., "Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NO_x reduction in the presence of water vapor", Catal. Today, Vol. 42, 1998, pp. 73-83.
- 5) A.A. Battison, J.H. Bitter and D.C. Koningsberger, "Reactivity of binuclear Fe complexes exchanged Fe/ZSM5 studied by XAFS, 2. SCR of NO with isobutane", J.Catal., 1,15, 2003, pp. 163-177.
- 6) Feng, X. and Hall, W.K., "FeZSM-5: A durable SCR Catalyst for NO_x removal from combustion

- Streams”, *J. Catal.*, Vol. 166, 1997, pp. 368-376.
- 7) Kögel, M., Sandoval, V.H., Schwieger, W., Tissler, A., and Turek, T., *Catal. Lett.* Vol. 51, 1998, pp. 23-25.
 - 8) Lobree, L.J., H. Wang, I.-C., Reimer, J.A., and Bell, A.T., “Investigations of the State of Fe in H-ZSM-5”, *J. Catal.*, Vol. 186, 1999, pp. 242-253.
 - 9) M. Rauscher, K. Kesore, R. Mönnig, W. Schwieger, A. Tißler, and T. Turek, “Preparation of a highly active Fe-ZSM-5 catalyst through solid-state ion exchange for the catalytic decomposition of N₂O”, *Appl. Catal. A: General*, Vol. 184, 1999, pp. 249-256.
 - 10) El-Malki, E.-M., R. A. van Santen, and W. M. H. Sachtler, “Active Sites in Fe/MFI Catalysts for NO_x Reduction and Oscillating N₂O Decomposition”, *J. Catal.*, Vol. 196, 2000, pp. 212-223.
 - 11) Timur, V. Voskoboinikov, Hai-Ying Chen, Wolfgang M.H. Sachtler, “On the nature of active sites in Fe/ZSM-5 catalysts for NO_x abatement”, *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 19, pp. 279-287 (1998).
 - 12) O. Gorce, F. Baudin, C. Thomas, P. Da Costa, G. D-Mariadassou, “On the role of organic nitrogen-containing species as intermediates in the hydrocarbon-assisted SCR of NO_x”, *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 54, 2004, pp. 69-84.
 - 13) Xiang Wang, Hai-Ying Chen, and Wolfgang, M. H. Sachtler, *J. Catal.*, Vol. 197, pp. 281-291 (2001).
 - 14) H. Y. Chen, T. Voskoboinikov, and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, Vol. 180, 1998, pp. 171-183.
 - 15) X. Wang, H-Y. Chen, Wolfgang M. H. Sachtler, “Mechanism of the selective reduction of NO_x over Co/MFI”, *J. Catal.*, Vol. 197, 2001, pp. 281-291.