

Mordenite형 제올라이트상에서 탄화수소를 이용한 질소산화물의 선택적 제거

김문현 · 남인식[†] · 김영걸 · 이증기* · 박달근*

촉매기술연구센터, 포항공과대학 화학공학과/산업과학기술연구소 화공연구분야

*한국과학기술연구원 화공연구부

(1993년 11월 1일 접수, 1994년 3월 3일 채택)

Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide by Hydrocarbons over Mordenite-Type Zeolite Catalysts

Moon Hyeon Kim, In-Sik Nam[†], Young Gul Kim, Joong Kee Lee* and Dal Keun Park*

Research Center for Catalytic Technology(RCCT), Dept. of Chem. Eng.,

Pohang University of Science & Technology(POSTECH)/Research Institute of Industrial Science &
Technology(RIST), P.O. Box 125, Pohang, Korea

*Energy and Reaction Engineering Laboratory, Korea Institute of Science & Technology,
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(Received 1 November 1993; accepted 3 March 1994)

요 약

합성 모더나이트(HM, CuHM)와 천연 제올라이트(NZA, CuNZA)촉매를 이온교환방법에 의하여 제조하고, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈과 같은 네 종류의 탄화수소를 환원제로 사용하여 고정층 반응기에서 촉매활성을 고찰한 결과, HM상에서는 C₂H₄이, 천연 제올라이트에 동이온을 교환한 CuNZA상에서는 C₃H₆이 우수한 NO전환율을 나타내었다. CuNZA상에서 C₃H₆을 이용한 여러 반응변수에 대한 연구결과, NO농도의 증가에 따라 NO전환율은 점차적으로 감소하고 C₃H₆농도의 증가와 함께 NO전환율은 증가하여 실제 배기가스 조건과 유사한 산소농도 4.2%에서 C₃H₆의 농도가 2,000 ppm일 때 NO는 94%까지 제거되었다. 또한 산소농도가 2.0%에서 최적의 NO 전환율을 관찰할 수 있었으며, 동이온 교환량이 1.6 wt%일 때 급격한 NO전환율의 증가를 관찰할 수 있었다. 400°C 이상에서는 합탄소물질에 의한 촉매활성 저하현상이 관찰되지 않았으며, 반응물중에 유입하는 C₃H₆과 O₂를 각각 중단하여도 NO전환율이 NO공급을 중단한 경우보다 다소 길게 유지되는 것으로 보아 반응중간체로 생각되어 지는 합탄소환성물질[C_nH_m(O)]이 NO_x제거 반응에 중요한 역할을 하는 것으로 생각되어 진다. 또한 HM상에서는 반응중에 생성된 N₂O가 NO전환율에 직접적으로 기여하는 것으로 관찰되었다.

Abstract—The reduction of NO by hydrocarbons such as C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, and C₃H₈, has been investigated over mordenite type zeolite catalysts. HM, CuHM, NZA, and CuNZA were prepared by ion-exchange method and their deNO_x efficiency was examined in a continuous flow fixed-bed reactor. As a result of the activity test, C₂H₄ appeared to be the best reductant over HM and C₃H₆ over CuNZA. The reaction variables for C₃H₆-CuNZA system have been examined for its optimal operating condition. NO conversion reaches about 94% by the feed of 2,000 ppm of C₃H₆ at 500°C. The highest conversion of NO was observed at 2.0% of O₂. NO conversion of CuNZA depends on the exchange level of copper ions on the catalyst structure. No deterio-

ration of the catalytic activity for CuNZA was observed at above 400°C even after 30 hours of on-stream time. Based upon the transient test of CuNZA catalyst with the shut-off of reactants, $C_2H_4(O)$ might be a reaction intermediate. N_2O formed in the reaction may play an important role for HM catalyst at the reaction temperature above 400°C. It can be concluded that CuNZA is a highly active and promising catalyst for the reduction of NO with C_3H_6 . The reaction path of this catalytic system is the most important key for the high accomplishment of NO conversion.

1. 서 론

고정원에서 다량 배출되는 질소산화물(NO_x)을 효과적으로 제거할 수 있는 기술은 선택적 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction)으로 지금까지 NH_3 가 가장 우수한 환원제로 알려져 있다[1]. 그러나 보다 강화된 오염물질에 대한 배출허용기준으로 인해 NH_3 slip이 크게 문제되고 있으며 또한 고온에서 NH_3 의 산화로 인한 NO의 생성 및 배기가스중의 분진이나 금속입자와의 높은 반응성 등이 SCR공정상의 문제점으로 지적되고 있다[2].

최근 Held 등[3]과 Iwamoto 등[4]에 의해 거의 동시에 독립적으로 보고된 탄화수소에 의한 NO_x 제거 연구는 이러한 NH_3 의 문제점을 극복할 수 있을 것으로 기대될 뿐만 아니라 고정원이나 위생시설 및 디젤 엔진의 배기가스에 유리하게 적용될 것으로 믿어진다. 특히 디젤 엔진의 경우 현재 NO_x 배출규제가 강화되고 있으나 가솔린 엔진과는 달리 낮은 배기가스 온도 및 매연으로 인해 촉매장치를 이용한 NO_x 제거 기술이 이용되지 못하고 있는 실정에 있다. 디젤 엔진의 배기가스 온도가 200-400°C 범위에 있고 C_2H_4 이 주요 성분으로 배출되므로[5], 이러한 온도 범위에서 제올라이트 촉매는 열적으로 안정하며, 별도의 환원제없이 촉매반응에 의해 NO_x 를 선택적으로 제거할 수 있는 하나의 모델이 될 수 있을 것이다.

탄화수소를 NO 제거 반응에 이용하고자 하는 연구는 여러 사람들에 의해 시도되었으나[6-9], 산소분위가 아니거나 양론적으로 필요한 NO 와 탄화수소의 공급비보다 훨씬 높기 때문에 실제 배가스 조건과는 거리가 있었다. 그러나 최근 Cu-ZSM-5상에서 NO -hydrocarbon- O_2 반응에 의해 산소 분위기하에서 NO 가 선택적으로 제거될 수 있다는 연구결과가 보고된 이후, 이러한 반응은 동이온 뿐만 아니라 수소형 또는 다른 전이금속이 이온교환된 제올라이트[10-13], 고체산 촉매[13-15], 금속산화물 촉매[13, 16]상에서 우수한 활성이 보고되었으며, 이러한 반응활성에 미치는 SO_2 의 영향[11, 17, 18], 물의 영향[16, 19] 및 촉매표면에 형성된 흡착소물의 영향[17, 23] 등이 연구되어 졌다. 지금까지 보

고된 연구결과로 볼 때, 동이온이 교환된 제올라이트가 가장 우수하며 특히 Cu-ZSM-5가 높은 활성을 보이는 것으로 알려졌으며, 촉매상에 형성된 반응 중간체의 역할이 중요하게 고려되고 있으나 탄화수소를 이용한 NO 제거 반응의 반응 메커니즘은 밝혀져 있지 않을 뿐만 아니라 여러 환원제의 조직적인 특성 및 mordenite 촉매상에서 NO 제거 반응에 대한 구체적인 활성거동이 연구되어 진 바가 없으므로, 본 연구에서는 합성 mordenite와 경북 영일군 일대에 산재하는 천연 제올라이트를 동이온교환하여 얻은 촉매상에서 C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 및 C_3H_8 의 환원성능과 반응변수에 대한 영향 및 반응 메커니즘에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

촉매는 Zeolon 900 Na($Si/Al=5.1$, Norton Co.)를 모촉매(parent catalyst)로 하여 HM과 CuHM이 제조되었으며, 이에 대한 자세한 제조과정은 Choi 등[21]에 의해 보고된 바와 같다. 또한 국내산 천연 제올라이트는 자체에 포함된 불순물을 제거하기 위해 산처리 과정을 거치며 상세한 제조과정 및 천연 제올라이트에 대한 IR과 XRD결과는 Nam 등[22]에 의해 이미 보고되었다.

본 연구에서 제조된 촉매들은 액체 질소 온도에서 Acc-Sorb 2100E(Micromeritics)를 이용하여 촉매 표면적을 측정하였으며, 원자흡광광도법을 이용하여 각 촉매의 성분분석을 실시하였다. 이러한 결과와 제조된 촉매의 물리화학적 성질을 Table 1에서 볼 수 있으며, 합성 제올라이트의 경우 동이온교환에 따라 Si/Al 비는 일정하게 유지되고 이런 현상은 천연 제올라이트에서도 유사하게 관찰되지만 특히 CuNZA에서는 원석중에 함유되어 있는 칼슘, 망간 및 철 성분 등이 존재하였다.

2-2. 반응 및 분석장치

자체 제작된 고정층 연속식 반응장치를 이용하여 각 촉매의 활성연구가 수행되었으며, 이 때 3/8" 반응관내에 stainless steel망을 설치하고 촉매를 충전한 후 그 위에 유리구슬을 얹어 반응물이 촉매층에 잘 분산되도록

Table 1. Physicochemical properties of catalysts employed in this study^a

Catalyst	Cation contents(wt%)						Si/Al ratio	B.E.T surface area(m ² /g)
	Cu	Na	Ca	Fe	Mn	Zn		
HM	-	0.37	-	-	-	-	5.51	404
CuHM	3.54	0.27	-	-	-	-	5.23	360
NZA	-	-	-	-	-	-	7.08	130
CuNZA	1.09	0.14	0.21	0.44	0.01	0.02	9.27	180
	1.58	-	-	-	-	-	-	-
	1.63	-	-	-	-	-	-	-

a: The symbol "-" indicates no available data.

록 하였다. 반응물로 사용된 NO(250-2,000 ppm), C₂H₄(500 ppm), C₂H₆(500 ppm), C₃H₈(250-2,000 ppm), C₃H₆(500 ppm), O₂(0-21.0%) 및 He(balance)은 Brooks Co.의 mass flow controller에 의해 조절되었고, 전체 유량은 150-1,000 cm³/min으로 전체 반응물이 mixing chamber내에서 혼합되어 one zone furnace에 의해 반응온도가 조절되는 촉매층을 통과한다. 이 때 촉매층의 상부와 하부 영역의 등온유지 여부는 반응기 내부에 설치된 thermocouple에 의해 관측되었으며, 이와 같은 반응장치는 Fig. 1에 나타내었다. 반응물 및 생성물 분석을 위해서 molecular sieve 13X와 porapak Q가 설치된 gas chromatography(Hewlett Packard Series II 5890A)와 on-line으로 연결하였다.

2-3. 반응물 및 생성물 분석

탄화수소를 이용한 SCR반응에서 주요 반응물 및 생성물은 N₂, N₂O, CO, CO₂, O₂, H₂O, NO, 미반응 탄화수소인데, 본 연구에서는 반응전후의 탄화수소, CO₂, N₂O를 porapak Q칼럼에서, N₂, O₂, CO는 molecular sieve 13X칼럼에서 TCD를 통해 정량 분석하였다. NO전환율은 $2[N_2]_{OUT}/[NO]_{IN}$ 에 의해 평가되었으며, 각 탄화수소에서 CO_x로의 전환율도 비슷한 방법에 의해 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 및 탄화수소의 선정

본 연구에서는 네 종류의 탄화수소에 대한 각 촉매의 NO전환율과 CO₂로의 탄화수소 전환율 및 다른 생성물들의 분포를 관찰하였는데, 탄화수소를 환원제로 사용할 때 NO_x제거 촉매로서의 가능성을 평가하기 위하여 합성 모더나이트와 천연 제올라이트를 비교 연구하였다. Fig. 2는 HM촉매상에서 C₂-탄화수소와 C₃-탄화수소의 환원성능을 나타낸 것으로 같은 탄소수일 경우 올레핀이 파라핀보다 우수한 NO전환율을 보이며, 특히 C₂H₄가

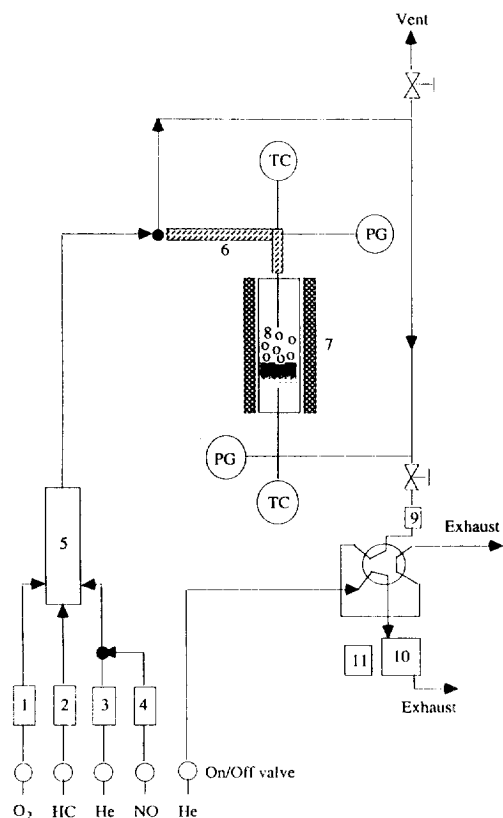


Fig. 1. Schematic of the reactor system.

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| 1-4. MFC | 8. Glass bead |
| 5. Mixing chamber | 9. Rotameter |
| 6. Pre-heating zone | 10. Gas chromatography |
| 7. Electrical furnace | 11. Integrator |

가장 우수한 환원성능을 나타내었다. 이러한 결과는 환원제의 선택에 따라 NO전환율은 영향을 받을 수 있다는 것을 의미하며, HM촉매상에서 NO TPD 연구결과 [21]에 의하면 흡착세기가 비교적 강한 고온영역에서 탈착하는 NO가 반응활성에 대부분 기여하므로 파라핀보다

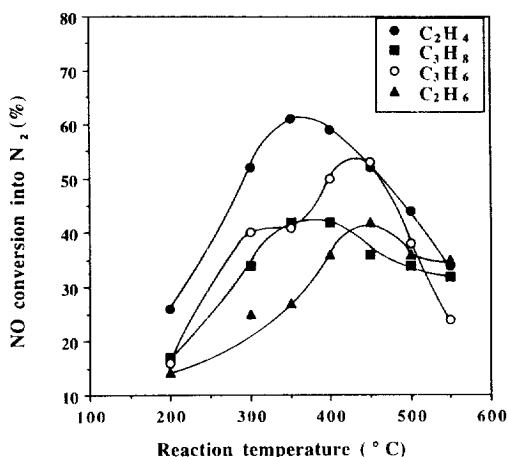


Fig. 2. Catalytic activities of NO reduction with reductants over hydrogen mordenite(HM).

Reaction conditions: NO 500 ppm, reductant 1,000 ppm, O₂ 4.2%, catalyst weight 1.0 g, and total flow rate 300 cm³/min.

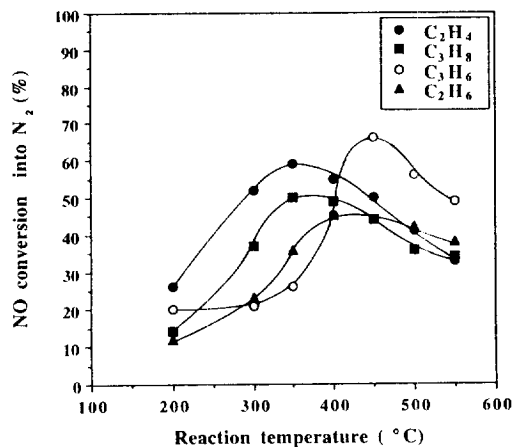


Fig. 3. Catalytic activities of NO reduction with reductants over copper ion-exchanged hydrogen mordenite(CuHM).

Reaction conditions: NO 500 ppm, reductant 1,000 ppm, O₂ 4.2%, catalyst weight 1.0 g, copper contents 3.54 wt%, and total flow rate 300 cm³/min.

올레핀이 보다 효과적인 이유는 촉매표면에 존재하는 산점과 전자가 풍부한 올레핀간의 전자전달이 용이하여 보다 쉽게 올레핀이 파괴되어 반응에 직접적으로 참여할 수 있기 때문으로 믿어진다. 또한 각 탄화수소의 CO_x로의 전환율에 있어서도 이러한 경향을 확인할 수 있었다.

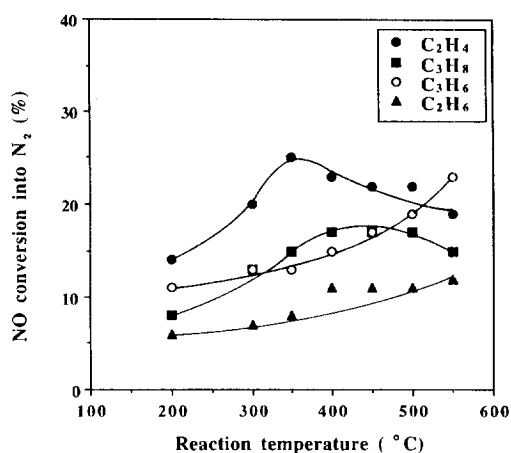


Fig. 4. Catalytic activities of NO reduction with reductants over natural zeolite(NZA).

Reaction conditions: NO 500 ppm, reductant 1,000 ppm, O₂ 4.2%, catalyst weight 1.0 g, and total flow rate 300 cm³/min.

Fig. 3은 CuHM촉매상에서 각 탄화수소의 환원성능을 관찰한 것으로 합성 제올라이트에 대한 동이온교환에 따른 영향을 관찰할 수 있다. C₃H₆의 경우 고온영역에서 동이온교환에 따라 70%정도까지의 현저한 활성증가가 관찰되지만 그의 다른 탄화수소에서는 동이온교환에 따른 활성증가는 관찰되지 않았으며, 모든 탄화수소의 CO₂로의 전환율은 동이온교환에 따라 훨씬 증가하는 것을 관찰하였다. 이는 동이온교환에 따라 촉매표면의 산화력이 훨씬 증가하였기 때문이며 CO의 생성이 관찰되지 않는 것으로 미루어 완전 산화반응이 우세한 것으로 여겨진다. Kintaichi 등[16]은 NO제거 활성이 C₃-H₈의 산화능력과 직접적으로 관련됨을 보고하였는데, 이러한 연구결과로 볼 때 각 탄화수소에 대한 CuHM 촉매의 산화력은 우수하나 NO전환율의 증가와 직결되지 않는 것으로 보아 흡착소환성중간체(activated oxygen complex)의 선택성 및 반응경로[23] 또는 NO분해 반응에 활성을 나타내는 perovskite형 촉매[20]상에서 NO환원 반응이 관찰되지 않는 것으로 보아[13] 촉매 표면에 흡착된 탄화수소의 cracking 메커니즘이 결정적인 영향을 미치는 것으로 생각되어 진다.

합성 제올라이트의 촉매활성과 비교 연구를 위해 NZA와 CuNZA촉매가 선택되었는데, Fig. 4에 나타난 NZA 상에서 각 탄화수소에 대한 NO전환율에서 볼 수 있듯이 전체적으로 낮은 활성을 보이며 올레핀이 보다 우수함대 이러한 경향은 CO_x로의 전환율에서도 관찰되었다. 즉 C₂H₄ 및 C₃H₆은 500°C 이상에서 80%이상 CO_x로의 전

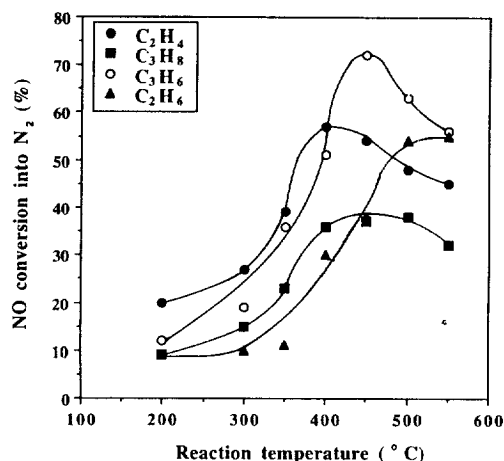


Fig. 5. Catalytic activities of NO reduction with reductants over copper ion-exchanged natural zeolite (Cu-NZA).

Reaction conditions: NO 500 ppm, reductant 1,000 ppm, O₂ 4.2%, catalyst weight 1.0 g, copper contents 1.58 wt%, and total flow rate 300 cm³/min.

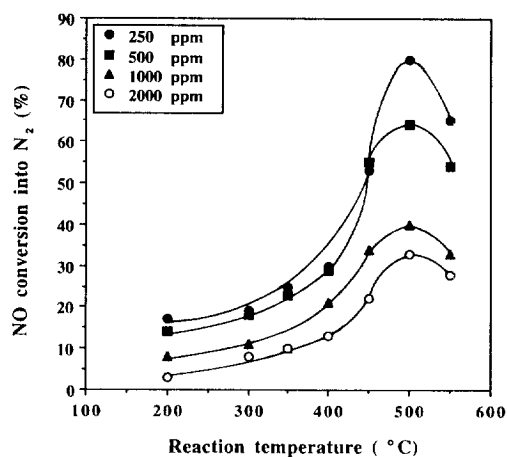


Fig. 6. Catalytic activities of CuNZA for the reduction of NO as a function of NO concentrations.

Reaction conditions: NO 0-2,000 ppm, C₃H₆ 1,000 ppm, O₂ 4.2%, catalyst weight 1.0 g, copper contents 1.09 wt%, and total flow rate 300 cm³/min.

환율을 보이거나 C₂H₆ 및 C₃H₈은 전 반응온도에 걸쳐 CO₂가 거의 관찰되지 않았다.

이러한 NZA의 낮은 NO전환율은 동이온을 교환함으로써 모든 탄화수소에서 현저한 NO전환율의 증가를 관찰할 수 있었다. Fig. 5에서 보듯이 각 탄화수소의 환원성능은 전 온도에 걸쳐서 증가하며 특히 350°C 이상의 고온에서 현저한 NO전환율의 증가를 야기한다. 이러한 현상은 NZA촉매에 동이온이 교환됨으로써 NO제거 반응에 동이온이 결정적인 영향을 미친다는 것을 의미하며, 이렇게 이온교환된 동이온에 의해 NO흡착이 증가되었기 때문이거나 원석중에 공존하고 있는 Ca²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ 등과 같은 양이온이 이온교환된 동이온과 서로 상호작용에 의해 촉매활성이 증가된 것으로 생각된다[23].

이상과 같은 촉매 및 환원제 screening연구에서 알 수 있듯이 촉매와 환원제의 종류에 따라 서로 상이한 NO전환율을 보이며, 합성 모더나이트와 천연 제올라이트에 대한 동이온교환에 따른 그 영향은 다르게 관찰되었다. 합성 제올라이트를 사용할 때는 동이온이 교환됨으로써 NO전환율에는 기여하지 못하나 탄화수소의 완전 산화반응이 훨씬 우세해 지는 것으로 보아 NO제거 반응에서 반응중간체로 여겨지는 합산소화성 중간체[5, 14, 17, 18, 24]가 형성되지 못하거나 동이온 교환에 따라 증가된 촉매표면의 산화력에 의해 쉽게 CO₂로 분해되기 때문으로 생각된다. CuNZA의 경우는 동

이온이 교환됨으로써 뚜렷한 NO전환율의 증가를 관찰할 수 있는데, 이는 다른 양이온과의 상호작용으로 pairing이나 matching에 있어서 동이온이 유효하게 작용하기 때문이라 생각된다. 따라서 본 연구에서는 디젤 엔진이 장착된 자동차와 같이 NO와 미연 탄화수소, 주로 C₂H₄를 배출하는 배기시스템에 적합한 HM-C₂H₄반응시스템과 소규모 고정원이나 위생시설과 같이 별도의 환원제가 요구되는 시설에 적합한 CuNZA-C₃H₆반응시스템으로 두 종류의 적용시스템을 제안할 수 있으며, 실제 배기 가스 공정을 고려할 때 합성 제올라이트인 CuHM촉매와 비교하여 촉매의 비용이나 순수 국내산의 개발이란 측면에서 CuNZA촉매를 최적의 촉매로 생각하였다.

3-2. CuNZA촉매상에서 반응변수에 의한 영향

3-2-1. NO농도의 영향

CuNZA촉매상에서 NO-C₃H₆-O₂반응에 있어서 NO농도의 영향을 알아보기 위해 C₃H₆과 O₂농도를 각각 1,000 ppm과 4.2%로 고정시키고 NO농도를 변화시키면서 NO전환율의 변화를 관찰하였다. 반응계내에 NO농도가 상대적으로 증가함으로써 점차적으로 NO전환율은 감소하는 현상을 관찰하였는데, NO농도에 관계없이 500°C에서 NO전환율은 최고치를 나타내었다. 이 때 NO농도 변화에 따라 C₃H₆의 산화정도는 커다란 변화를 보이지 않았다. Fig. 6은 NO농도 변화에 따른 NO전환

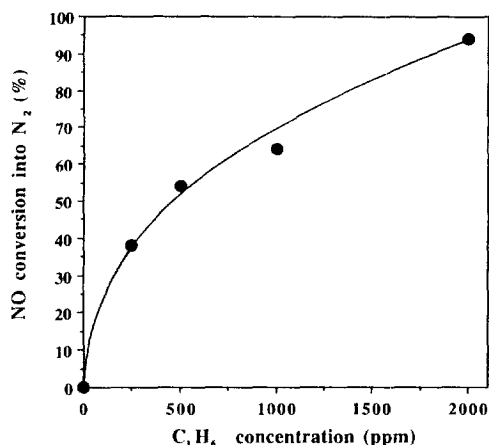


Fig. 7. Concentration dependence of NO conversion on the feed concentrations of C₃H₆ over CuNZA.

Reaction conditions: NO 1,000 ppm, C₃H₆ 0-2,000 ppm, O₂ 4.2%, catalyst weight 1.0 g, copper contents 1.09 wt%, total flow rate 300 cm³/min, and reaction temperature 500°C.

율의 변화를 나타낸 것으로 기존의 NH₃에 의한 NO제거 반응에서 알려진 저온에서의 1차반응과는 다른 특성을 보인다. 즉 NO전환율은 농도에 의존하며 비교적 낮은 NO농도에서 높은 NO전환율을 보이지만 반응계내에 NO농도가 증가하면 NO전환율은 점차 감소하는 NO농도에 대한 의존성을 갖는 특징이 있다[11].

3-2-2. C₃H₆농도의 영향

CuNZA촉매는 NO농도에 의존성을 보일 뿐만 아니라 C₃H₆농도에 대해서도 영향을 받았다. Fig. 7에서 보듯이 NO농도와 O₂농도가 일정할 때, 반응계내에 C₃H₆의 농도가 증가함으로써 NO전환율의 점차적인 증가를 관찰할 수 있다. 특히 C₃H₆농도가 2,000 ppm일 때 500°C에서 NO는 90%이상 제거될 수 있음을 볼 수 있는데, 이로써 배기 가스 조건 여하에 따라서는 NO를 산소 분위기하에서 선택적으로 90%이상 제거할 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 볼 때 Fig. 6과 7에서 NO제거속도는 NO농도 및 C₃H₆의 농도 증가에 따라 증가하는데 이러한 관찰은 NO-C₃H₆-O₂반응에서 NO와 C₃H₆/O₂가 촉매표면에서 상호작용에 의해 NO가 활성화되어 주반응이 일어난다고 생각할 수도 있다.

3-2-3. O₂농도의 영향

또한 본 연구에서는 SCR공정에 있어서 가장 중요한 요소중의 하나로 고려되고 있는 O₂농도에 대한 NO-C₃H₆-O₂반응의 의존성을 고찰하는 것은 대단히 중요한 의미를 갖는다. 왜냐하면 SCR공정의 대상이 되는 대부분의 실제 배기 가스는 4-5%의 잔류산소를 함유하고 있

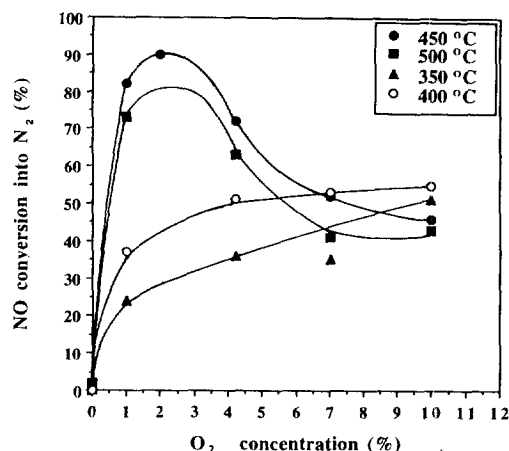


Fig. 8. Concentration dependence of NO conversion for CuNZA as a function of oxygen concentrations.

Reaction conditions: NO 500 ppm, C₃H₆ 1,000 ppm, O₂ 0-10.0%, catalyst weight 1.0 g, copper contents 1.09 wt%, and total flow rate 300 cm³/min.

으므로 이러한 O₂농도에서 높은 활성을 갖는 촉매 반응계가 요구되기 때문이다. 그러나 실제 배기 가스의 조건은 공정에 따라 달라질 수 있으며 촉매에 따라 O₂와의 반응 메커니즘이 상이하여 일률적으로 고려하기는 어려울 것이다. 특히 제올라이트 촉매상에서 O₂가 존재하지 않을 때 NO제거 반응은 일어나지 않으며[25], Odenbrand 등[26]은 mordenite촉매상에서 동일한 결과를 보고하였다.

CuNZA촉매상에서 NO-C₃H₆-O₂반응에 대한 O₂농도의 영향은 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 반응계내에 O₂가 존재하지 않으면 촉매활성은 관찰되지 않았는데 이런 결과는 기존에 보고된 연구결과와 잘 일치하였다. 이와 같은 현상에서 CuNZA촉매내에 이온교환된 동이온은 NO흡착에 따른 동이온의 산화환원 반응의 변화에 의해 NO제거 반응이 일어나지 않는 것을 알 수 있다[27]. 반응계내에 O₂가 공급됨으로써 NO제거 반응은 활발히 일어나면서 O₂농도가 NO전환율에 미치는 영향은 반응온도에 크게 영향을 받았다. 즉 400°C 이하에서 O₂농도가 증가함에 따라 반응활성은 점차 증가하며 반응온도가 450°C 이상의 고온일 때는 2%에서 최고치를 나타낸다. 이는 저온일 때 높은 O₂농도일지라도 반응중간체의 산화가 억제되지만 고온으로 가면서 반응중간체의 산화가 촉진되고, C₃H₆-O₂간의 직접반응에 의해 반응중간체의 생성이 어려워지기 때문으로 생각된다. 특히 450°C에서 O₂농도가 2%일 때 NO전환율은 90%까지 얻을 수 있으며 O₂농도가 10%까지 증가되어도 50%이상의 NO전환율을 유지하는 것으로 보아 C₃H₆은 과산화 분위기에

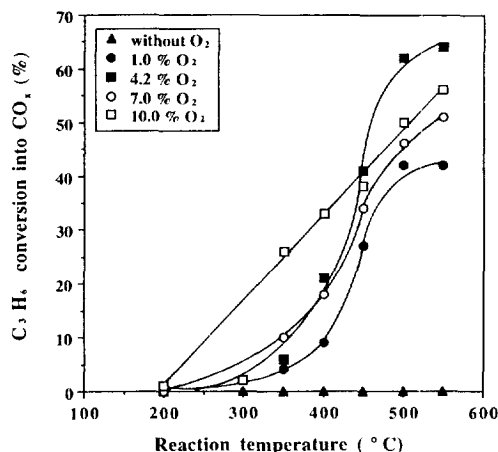


Fig. 9. Temperature dependence of the yield of CO_x on O_2 concentrations over CuNZA.

Reaction conditions: NO 500 ppm, C_3H_6 1,000 ppm, O_2 0-10.0%, catalyst weight 1.0 g, copper contents 1.09 wt%, and total flow rate $300 \text{ cm}^3/\text{min}$.

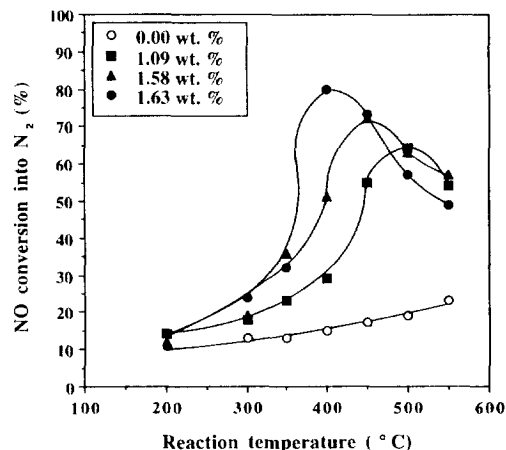


Fig. 10. Catalytic activities of CuNZA for the reduction of NO as a function of copper ion-exchanged levels.

Reaction conditions: NO 500 ppm, C_3H_6 1,000 ppm, O_2 4.2%, catalyst weight 1.0 g, copper contents 0-1.63 wt%, and total flow rate $300 \text{ cm}^3/\text{min}$.

서도 우수한 환원제임을 알 수 있었다.

Fig. 9는 각 O_2 농도에 대한 CO_x 로의 C_3H_6 산화 정도를 나타낸 것으로 O_2 농도 증가와 함께 점차적으로 증가하며, NO 전환율과 관련지어 고려할 때 CO_x 로의 C_3H_6 산화가 높다고 하여 NO 전환율이 증가하는 것을 의미하지는 않으며, O_2 농도가 10%일 때, 전 온도범위에서 CO_x 가 우세하게 생성되지만 저온에서는 이러한 O_2 농도에서 오히려 NO 전환율이 높은 것을 알 수 있다. 따라서 주 반응에 대한 선택성 또는 경쟁성이 NO 전환율에 가장 중요한 영향을 미친다고 생각된다[23]. 아울러 O_2 농도가 높을 때, 고온에서의 CO 생성 정도는 급격히 줄어드는 것을 알 수 있었는데, 이는 높은 O_2 농도에 의해 C_3H_6 의 완전 산화반응 또는 CO의 재산화가 보다 쉽게 일어나기 때문으로 믿어진다.

3-2-4. 동이온교환량에 따른 영향

Fig. 5에서 고찰하였듯이 NZA에 동이온이 교환됨으로써 NO 전환율에 있어서 현저한 증가를 관찰할 수 있었는데, 이러한 현상은 NZA에 이온교환되는 동이온교환량이 또한 NO 전환율에 영향을 미칠 것이라는 예상이 가능하며, 특히 탄화수소에 의한 NO 제거 반응에서 동이온이 과잉으로 이온교환된 제올라이트의 경우에 NO 제거 활성이 우수한 것으로 알려졌다[28, 29].

본 연구에서는 CuNZA(Cu 1.1 wt%)를 이용해 이온교환 시간을 증가시킴으로써 이온교환량이 서로 다른 CuNZA 촉매를 얻었으며, 각각의 동이온교환량에 따른 NO 전환율을 Fig. 10에서 고찰할 수 있다. 동이온교환

량이 증가할수록 NO 전환율은 증가하며 최고 활성온도가 보다 낮은 온도로 이동한다. 이는 기존에 알려진 NO의 흡착점이 이온교환된 동이온이라는 사실에 주목하면 이해될 수 있다. 즉 동이온교환량이 증가할수록 흡착되는 NO가 증가하여 NO 전환율의 증가를 초래한 것으로 생각되는데, CuHM에 대해 비슷한 현상이 밝혀졌지만[21], CuNZA상에서 동이온의 영향이 CuHM과는 현저한 차이점을 갖는 것으로 미루어 제올라이트의 구조가 동이온교환에 있어서 그 위치나 반응중간체 형성에 영향을 미치는 것으로 믿어진다. 특히 400°C에서 동이온교환량이 증가할수록 NO 전환율은 급격한 증가를 보이는데, 동이온교환량이 1.6 wt%까지 증가할 때 NO 전환율의 증가는 주목할 만하다. 본 연구에서 사용된 CuNZA는 mordenite 뿐만 아니라 clinoptilolite 성분 등을 함유하고 있으므로 천연 제올라이트의 unit cell당 Cu^{2+} 가 몇 개 교환 가능한지는 아직 확실하지 않지만, 제올라이트는 보통 교환 가능한 양이온 site의 50% 정도를 넘어서면 급격한 활성 증가를 보이는데, CuNZA는 상대적으로 mordenite형보다 이온교환 가능한 site의 수가 훨씬 적기 때문에 1.6 wt%에서 이와 같이 급격한 활성 증가를 보이는 것은 이온교환량이 점차 증가함으로써 NO 흡착이 용이한 제올라이트내의 위치를 점유하기 때문으로 생각된다. 즉 six-membered ring에 있는 Si_VI 에 동이온이 먼저 교환되지만, 이는 NO의 흡착에 효과적이지 못하여 NO 전환율에 커다란 영향을 미치지 못하나,

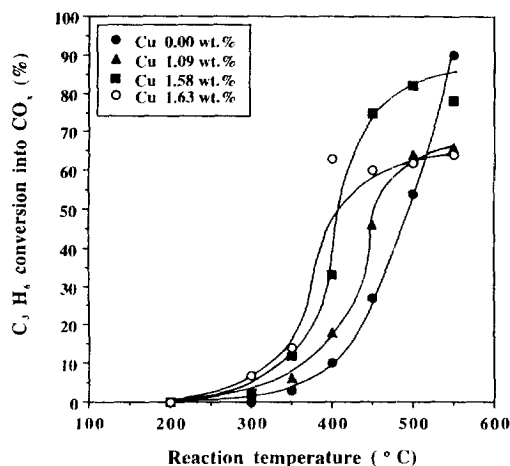


Fig. 11. Temperature dependence of the yield of CO_x on the exchanged levels of copper ion over CuNZA. Reaction conditions: NO 500 ppm, C_3H_6 1,000 ppm, O_2 4.2%, catalyst weight 1.0 g, copper contents 0-1.63 wt%, and total flow rate $300 \text{ cm}^3/\text{min}$.

distorted elliptical ring과 eight-membered ring에 존재하는 S_{IV} 에 동이온교환량이 증가하면서 NO의 흡착이 훨씬 유리해 지기 때문인 것으로 생각된다[30].

동이온교환량에 따른 NO전환율의 전체적인 경향은 반응온도에 따라 다르게 나타나는데, 반응온도가 증가함에 따라 NO전환율은 서서히 증가하다가 400°C 에서 급격히 증가하고, 450°C 을 정점으로 그 증가의 폭이 완만해 지며 온도가 그 이상으로 증가하면 NO전환율은 동이온교환량의 증가에 따라 비슷하거나 약간 감소하는 현상을 관찰하였다. 이것은 동이온교환량이 증가함에 따라 고온에서 C_3H_6 의 직접적인 산화반응과 합산소화 생성중간체의 산화가 촉진됨으로써 NO전환율이 감소하는 것으로 생각된다.

이러한 생각은 Fig. 11에서 보다 명확히 관찰할 수 있다. 즉 400°C 까지는 C_3H_6 의 산화로 인한 CO_x 로의 전환율이 동이온교환량에 따라 증가하지만 그 이상의 온도에서는 오히려 CO_x 생성정도는 줄어든다. 특히 고온에서 동이온교환에 따라 점차적으로 CO_x 로의 전환율이 감소하는 현상은 부반응에 의한 다른 안정한 화합물로의 전환을 의미하는데, 본 연구에서는 동이온교환량의 증가에 따라 미량의 C_2H_4 이 반응 생성물중에 관찰되었다.

3-3. CuNZA촉매의 활성저하

촉매상에 침적된 탄소화합물이 촉매활성에 미치는 영향에 대해서는 연구자들마다 상이한 주장이 제기되고 있으나[17, 20, 23, 24], 침적되는 탄소화합물은 여러 반

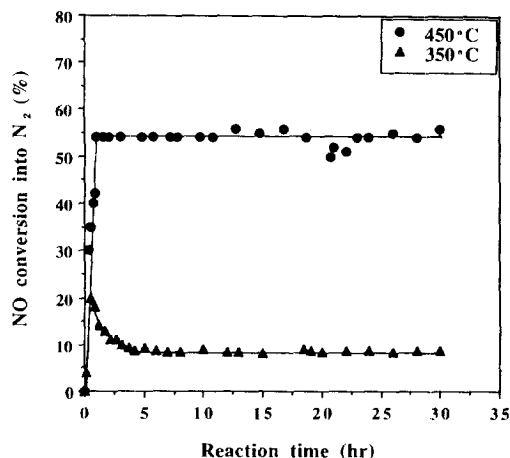


Fig. 12. Temperature dependence of catalytic activity of CuNZA on the reaction time.

Reaction conditions: NO 500 ppm, C_3H_6 1,000 ppm, O_2 4.2%, catalyst weight 1.0 g, copper contents 1.09 wt%, and total flow rate $300 \text{ cm}^3/\text{min}$.

응조건 및 반응변수에 따라 크게 영향을 받을 것으로 생각된다. 본 연구에서는 이러한 변수들중 가장 중요한 인자인 반응온도와 반응시간에 대해 고찰하였다.

Fig. 12에서 보듯이 반응온도가 450°C 에서는 30시간 동안 일정한 NO전환율을 보이나, 350°C 에서는 반응 시작 1시간 후 촉매활성은 서서히 감소하여 약 3시간 후에 정상상태에 도달하였다. 350°C 에서 초기의 활성 저하 현상이 일어나는 것은 표면에 침적되는 탄소화합물에 기인하는 것으로 생각된다[31]. 특히 400°C 에서 반응 시작 후 일정 시간 불안정한 영역이 존재하는데, 몇 시간 후 다시 정상상태로 회복되는 것으로 보아 정상상태에 도달하기 전의 전이 영역으로 보이며 30시간 반응 후 촉매 표면적은 약 12%정도 감소한 $158 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도로 활성 저하 현상이 관찰되지 않은 사실과 잘 일치하였다.

3-4. 탄화수소에 의한 NO제거 반응메카니즘

3-4-1. HM상에서 N_2O 의 역할

HM상에서 NO- C_3H_6 - O_2 간의 반응은 저온 영역에서 현저한 N_2O 의 생성을 보여주었다. Fig. 13에서 관찰할 수 있듯이 300°C 에서 N_2O 는 최고치를 보이며 그 이상의 온도에서는 서서히 줄어 들어 N_2O 가 거의 관찰되지 않는 온도인 420°C 정도에서 NO전환율은 최고치를 나타낸다. 이는 저온에서 생성되는 N_2O 가 환원되지 않기 때문에 반응 생성물중에서 관찰되는 것이며, 반응계의 온도가 300°C 이상에 도달하면 생성되는 N_2O 가 환원되

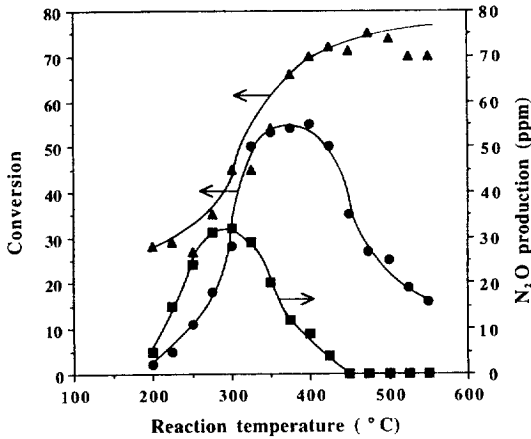


Fig. 13. Catalytic activities of HM for the reduction of NO and the distribution of CO_x and N_2O .

Reaction conditions: ●: NO conversion into N_2 , ▲: C_3H_6 conversion into CO_x , $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_6=3.0$, NO 1,717 ppm, O_2 21.0%, catalyst weight 1.0 g, and total flow rate 300 cm^3/min .

어 NO전환율의 증가에 기여한다는 것을 의미한다. 특히 이러한 현상은 HM상에서 C_3H_6 이 환원제로 사용될 때만 관측되는 것으로 미루어 촉매의 전자적 특성과 환원제의 성질에 좌우된다고 생각된다. 따라서 HM상에서 N_2O 의 중간체적 역할에 대한 고찰이 필요하다.

Fig. 14는 HM상에서 N_2O 의 역할을 관찰하기 위하여 서로 다른 조건으로 N_2O , NO 및 N_2O -NO의 환원을 고찰한 것이다. 특히 N_2O 도 반응계내에 C_3H_6 가 공급되지 않으면 550°C에서 약 3%정도만이 N_2 로 전환되는 것을 보아 환원 반응을 통해서만 N_2 로 탈착되며, N_2O - C_3H_6 - O_2 반응에서 N_2O 의 전환율은 350°C에서 급격히 증가하여 450°C 이상에서는 완전히 N_2 로 환원되는 것을 알 수 있다. 이러한 현상에 주목하면서 NO 500 ppm, C_3H_6 1,000 ppm, O_2 4.2%일 때, 300-400°C 영역의 완전한 NO전환율을 주시할 필요가 있다. 이와 같은 현상은 NO가 1,000 ppm이고 O_2 가 1%일 때도 현저하게 관찰된다. 따라서 400°C 이상의 반응온도에서 NO전환율이 다시 증가하는 현상은 반응중에 생성되는 N_2O 가 N_2O - C_3H_6 - O_2 간의 반응에 의해 다시 N_2 로 환원되기 때문이라 믿어진다. 이와 같은 현상을 확인하기 위해 N_2O 와 NO의 혼합물을 같은 조건에서 실험하였을 때, NO- C_3H_6 - O_2 반응과 같은 형태의 전화를 거동을 관찰할 수 있다. 따라서 반응중에 생성되는 N_2O 는 고온에서 관찰되지 않는데, 이것은 N_2O 가 고온에서 생성되지 않기 때문이라기 보다는[32] 쉽게 환원되기 때문에 생성물로 관찰되지 않는 것이며, HM상에서 N_2O 는 C_3H_6 - O_2 반응에 의해 생

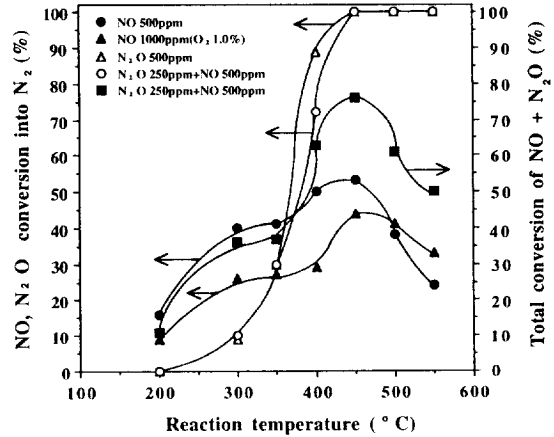


Fig. 14. Effect of N_2O on the activity of NO conversion for HM catalyst.

Reaction conditions: C_3H_6 1,000 ppm, O_2 1.0-4.2%, catalyst weight 1.0 g, and total flow rate 200-300 cm^3/min .

성된 합산소화성중간체와의 반응에 의해 고온의 NO전환율에 결정적으로 기여한다고 볼 수 있다.

3-4-2. 합산소화성중간체에 의한 NO제거 반응

탄화수소를 이용한 NO제거 반응에서 메카니즘에 대한 많은 관심이 기울여지고 있으나[5, 12, 14, 17, 24, 33, 34], 제안된 수준에 머물러 있으며 연구자들마다 서로 상이한 주장이 제기되고 있다. 본 연구에서는 탄화수소에 의한 SCR공정에서 중요한 역할을 하는 것으로 보이는 반응중간체 및 반응경로에 대한 연구와 함께 반응변수가 구체적으로 어떻게 영향을 미치는지를 고찰하였다. 앞에서 이미 HM상에서 N_2O 는 중요한 역할을 하는 반응중간체일 가능성을 제안하였으며, 또한 촉매에 따라 차이는 있으나 사용된 촉매상에서 C_2H_4 의 생성이 관찰되었다. 따라서 반응중에 이러한 현상이 NO제거 반응과 어떤 관련성을 갖는지 고찰할 필요성이 있다.

Fig. 15에서 보듯이 NO- C_3H_6 - O_2 반응이 정상상태에 도달한 후 반응물중에 C_3H_6 의 유입을 중단하였을 때, 촉매활성의 감소는 1시간에 걸쳐 진행되고 CO도 유사한 경향을 보여 주고 있다. 이는 C_3H_6 이 촉매표면에서 cracking되어 표면산소와의 반응에 의해 표면에 합산소화성중간체[$\text{C}_x\text{H}_m(\text{O})$]를 형성한 후 동이온에 흡착한 NO와의 상호작용에 의해서 NO가 N_2 로 전환되어 탈착하는 것으로 생각된다. 이러한 관찰은 촉매표면에 생성되는 합산소화성중간체가 중요한 역할을 한다는 것을 뒷받침한다고 볼 수 있을 것이며, 다시 C_3H_6 을 공급하면 촉매활성은 곧 회복되었다.

Fig. 16은 O_2 의 공급을 중단하였을 때, NO전환율과

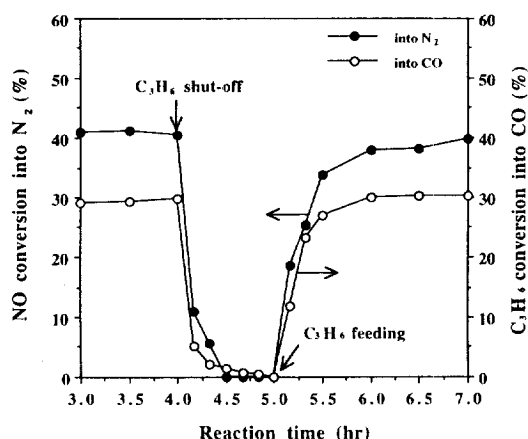


Fig. 15. Catalytic behavior of CuNZA catalyst as a function of the reaction time by C_3H_6 .

Reaction conditions: NO 500 ppm, C_3H_6 0-1,000 ppm, O_2 4.2%, catalyst weight 1.0 g, copper contents 1.09 wt%, total flow rate 300 cm^3/min , and reaction temperature 500°C.

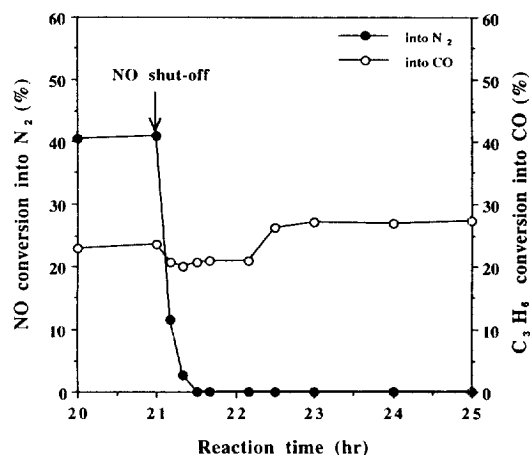


Fig. 17. Catalytic behavior of CuNZA catalyst as a function of the reaction time by NO.

Reaction conditions: NO 0-500 ppm, C_3H_6 1,000 ppm, O_2 4.2%, catalyst weight 1.0 g, copper contents 1.09 wt%, total flow rate 300 cm^3/min , and reaction temperature 500°C.

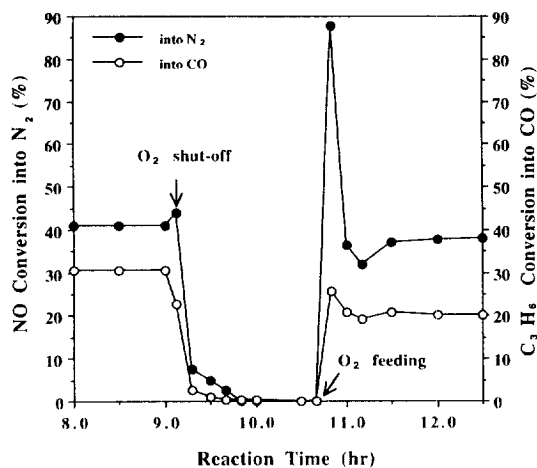


Fig. 16. Catalytic behavior of CuNZA catalyst as a function of the reaction time by O_2 .

Reaction conditions: NO 500 ppm, C_3H_6 1,000 ppm, O_2 0-4.2%, catalyst weight 1.0 g, copper contents 1.09 wt%, total flow rate 300 cm^3/min , and reaction temperature 500°C.

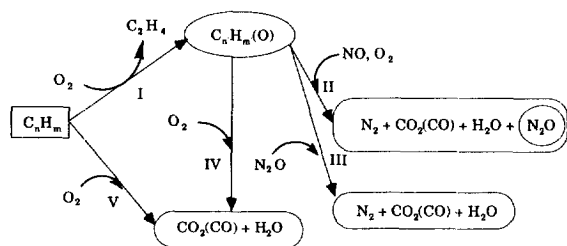
CO생성을 나타낸 것으로 O_2 의 공급이 중단되면 C_3H_6 의 공급이 중단되었을 때와 마찬가지로 촉매활성은 서서히 감소하며 다시 O_2 를 공급하면 수분 후 촉매활성이 급격히 증가했다가 다시 정상상태로 돌아오며 그 변화의 폭이 작기는 하지만 CO의 생성 정도에서도 이러한 현상이 관찰되었다. 이는 촉매표면에 흡착한 표면산소가

반응에 참여한다는 것을 의미하며, O_2 가 다시 공급될 때 NO전환율이 90%까지 급격히 증가하였다가 정상상태로 되돌아오는 것은 촉매표면에 공급되는 O_2 농도가 step function에 대한 근사적인 1차 dynamics(approximated first order dynamics)를 따를 것이므로 처음 촉매층에 도달한 O_2 농도는 set point(4.2% O_2)보다 훨씬 낮은 농도일 것이다. 따라서 이러한 결과는 Fig. 8에서 고찰한 O_2 농도의 영향과 일치하는 결과라고 생각된다.

또한 Fig. 17은 NO공급을 중단하였을 때, 반응계의 활성거동을 나타낸 것이다. NO공급이 중단됨과 동시에 CO로의 전환율이 약간 감소하였다가 일정 시간 경과 후 서서히 증가하여 안정화된다. 이는 NO제거 반응에서 표면산소를 포함하는 환산소활성중간체가 먼저 형성되고 이러한 중간체와 NO가 상호작용하여 NO는 N_2 로 탈착하고 이 때 환산소활성중간체는 CO와 CO_2 로 탈착하는 것으로 믿어진다. 따라서 NO의 공급이 중단됨과 동시에 CO로의 전환율이 약간 감소하는 현상은 NO와의 상호작용이 사라짐으로써 나타나는 현상으로 보이며 일정 시간 후 다시 CO로의 전환율이 원래보다 증가하는 것은 NO와 O_2 가 활성점에 대해 경쟁적인 점을 감안하면 NO의 공급이 중단됨으로써 O_2 가 경쟁없이 활성점에 대해 흡착할 수 있기 때문에 산화반응이 증가하였기 때문으로 생각할 수 있다.

반응계내에 이러한 변화들을 종합해 볼 때, 환산소활성중간체의 존재를 추정할 수 있으며 이러한 중간체와의 유효한 반응경로가 NO제거 활성에 있어서 중요

Proposed Reaction Scheme



하다고 생각되며 반응중에 생성되는 N_2O 는 특히 HM 상에서 중요한 역할을 하는 것으로 여겨진다. 또한 C_2H_4 가 생성물로 관찰되는 것으로 미루어 반응중간체로 변화하는 과정에서 C_2H_4 가 떨어져 나오고 표면에 존재하는 O_2 와의 반응에 의해 합산소활성중간체를 형성하는 것으로 믿어진다. 따라서 본 연구에서는 Iwamoto 등 [35]에 의해 제안된 바와 유사한 반응경로를 다음과 같이 생각해 볼 수 있다. 반응중간체는 $C_nH_m(O)$ 와 같은 형태라고 생각되고 $C_nH_m(O)$ 와 같은 합산소활성중간체와 NO의 상호작용이 NO제거 활성에 유효한 반응경로이며(Scheme I-II), HM 상에서는 N_2O 가 고온에서 다시 중간체와의 반응에 의해 N_2 로 환원된다(Scheme III). CuHM과 같이 동이온교환량이 높은 촉매상에서는 높은 산화력 때문에 C_3H_6 이 O_2 와 직접 반응하는 반응경로가 촉진되거나 반응중간체가 O_2 와의 반응에 의해 CO 및 CO_2 로 분해되어 NO제거 활성에 유효하지 못한 반응 선택성을 갖는 것으로 생각된다(Scheme IV, V). 또한 고온에서 O_2 농도가 증가하면 C_3H_6 이 직접 산화 반응에 의해 제거되어 주반응에 대한 선택성을 감소시켜 NO제거 활성이 현저히 떨어지는 것으로 믿어진다(Scheme V). Scheme III, IV, V는 기존의 연구에서는 제안되지 않은 새로운 반응경로로써 본 연구에서 처음으로 그 가능성을 고찰하였다.

4. 결 론

합성 제올라이트(HM, CuHM)와 천연 제올라이트(NZA, CuNZA)에서 탄화수소를 이용한 NO제거 반응은 촉매와 환원제의 종류에 따라 영향을 받았다. 미연탄화수소중 C_2H_4 가 주요 성분이고 배연온도가 200-400°C 범위인 디젤 엔진과 같은 배연시스템에는 HM- C_2H_4 이, 소규모 고정원이나 NH_3 slip이 특히 문제되는 위생시설에는 CuNZA- C_3H_6 이 적절한 선택이라고 말할 수 있다. 특히 본 연구에서 모델시스템으로 선정한 CuNZA 상에서 NO- C_3H_6 - O_2 반응에 의해 NO는 선택적으로 90%이상 제거되며, 높은 공간속도(GHSV : 45,000/hr)에서도 약 60%의 NO전환율을 얻을 수 있었다. 환원제를

달리할 때 제올라이트에 이온교환된 동이온의 영향은 일정하지 않으며, 합성 제올라이트와 천연 제올라이트가 현저히 구별되는데, 이는 동이온교환에 있어서 제올라이트 구조가 중요한 인자이며 다른 양이온의 존재가 또한 동이온의 교환에 따라 pairing이나 matching에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 또한 사용된 모든 촉매상에서 올레핀이 파라핀보다 우수한 것은 전자가 풍부한 올레핀이 산점에서 보다 쉽게 전자전달에 의한 cracking이 일어나 표면산소와의 합산소활성중간체의 형성이 유리하기 때문으로 이해된다.

CuNZA 상에서 NO농도의 증가에 따라 NO전환율은 감소하며, C_3H_6 농도의 증가와 함께 NO전환율은 서서히 증가한다. 특히 2,000 ppm C_3H_6 에서 NO는 90%이상 제거되므로 반응조건과 배연시스템에 따라서는 NO를 원하는 수준까지 제거할 수 있음을 의미한다. 450°C에서 O_2 농도가 2.0%일 때, CuNZA의 활성은 가장 우수하며 그 이상의 O_2 농도에서는 C_3H_6 의 직접 산화 또는 반응중간체의 산화에 의한 주반응에 대한 선택성이 떨어져 NO전환율은 점차 감소한다. 천연 제올라이트에 동이온이 교환될 때, 촉매활성의 현저한 증가를 관찰하였으며 촉매상에 동이온교환량이 증가할수록 우수한 촉매활성을 나타내었다. 이러한 현상에서 볼 때, 동이온이 교환되는 위치에 따라 촉매활성은 영향을 받는 것으로 생각되고 촉매상에 생길 수 있는 합탄소화합물에 의해 활성점이 blocking됨으로써 350°C에서는 정상상태에 도달하기 전의 심한 전이현상이 관찰되었으며 400°C 이상에서는 이와 같은 현상은 일어나지 않았다. CuHM 촉매의 동이온교환량에 대한 조직적인 연구는 수행되지 않았으나 CuNZA 촉매와 유사할 것으로 생각되고 동이온의 교환량이 증가할수록 NO전환율이 증가할 것으로 생각되지만 그 교환량의 증가에 따라 촉매의 산화활성 증가가 또한 고려되어 져야 할 것이다.

CuNZA 상에서 합산소활성중간체가 NO제거 반응에서 중요한 인자이며 이러한 중간체와 NO간의 반응경로와 주반응에 대한 선택성이 중요하다고 생각되며, HM 상에서 N_2O 는 반응중간체와의 반응에 의해 N_2 로 환원되는 과정에서 고온활성에 크게 기여하는 것으로 믿어지는데, 보다 상세한 반응중간체적 관점에서의 NO- C_3H_6 - O_2 반응에 의한 반응메카니즘, 제올라이트의 구조적 특성, 동이온의 역할 및 이들간의 상호 관련성 등에 대한 보다 깊이있는 연구가 요구되고 있다.

감 사

본 연구는 교육부의 대학교수 국비 해외파견 연구계획의 부분적인 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사

드립니다.

참고문헌

- Bosch, H. and Janssen, F.: *Catal. Today*, **2**, 403 (1987).
- Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M., Ito, T. and Tabata, M.: *Appl. Catal.*, **64**, L1(1990).
- Held, W., Konig, A., Richter, T. and Puppe, L.: SAE paper 900496(1990).
- Iwamoto, M.: Proc. of Meeting of Catalytic Technology for Removal of Nitrogen Monoxide, Tokyo, Japan, 17(1990).
- Torikai, Y., Yahiro, H., Mizuno, N. and Iwamoto, M.: *Catal. Lett.*, **9**, 91(1991).
- Ault, J.W. and Ayen, R.J.: *AIChE J.*, **17**, 265(1971).
- Ayen, R.J. and Nf, Y.-S.: *Int. J. Air Water Pollution*, **10**, 1(1966).
- Sotoodehnia-Korrahi, A. and Nobe, K.: *ibid.*, **9**, 326 (1970).
- Hardee, J.R. and Hightower, J.W.: *J. Catal.*, **86**, 137(1984).
- Sato, S., Yu-u, Y., Yahiro, H., Mizuno, N. and Iwamoto, M.: *Appl. Catal.*, **70**, L1(1991).
- Iwamoto, M., Yahiro, H., Shundo, S., Yu-u, Y. and Mizuno, N.: *ibid.*, **69**, L15(1991).
- Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M., Ito, T. and Tabata, M.: *ibid.*, **70**, L15(1991).
- Sato, S., Hirabayashi, H., Yahiro, H., Mizuno, N. and Iwamoto, M.: *Catal. Lett.*, **12**, 193(1992).
- Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M. and Ito, T.: *Appl. Catal.*, **75**, L1(1991).
- Zhang, G., Kawakami, H. and Suzuki, T.: *Shokubai*, **34**, 146(1992).
- Kintaichi, Y., Hamada, H., Tabata, M., Sasaki, M. and Ito, T.: *Catal. Lett.*, **6**, 239(1990).
- Kikuchi, E., Yogo, K., Tanaka, S. and Abe, M.: *Chem. Lett.*, 1063(1991).
- Teraoka, Y., Shimano, K. and Yamazoe, N.: *ibid.*, 2047(1987).
- Iwamoto, M., Mizuno, N. and Yahiro, H.: 10th Int. Congr. Catal., 213(1992).
- Teraoka, Y., Fukuda, H. and Kagawa, S.: *Chem. Lett.*, 1(1990).
- Choi, E. Y., Nam, I.-S., Kim, Y. G., Chung, J. S., Lee, J. S. and Nomura, M.: *J. Mol. Catal.*, **69**, 247(1991).
- Nam, I.-S., Hwang, U.-C., Ham, S. W. and Kim, Y. G.: Proc. of the First Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Tokyo, Japan, 165(1990).
- Teraoka, Y., Ogawa, H., Furukawa, H. and Kagawa, S.: *Catal. Lett.*, **12**, 361(1992).
- Obuchi, A., Ogata, A., Mizuno, K., Ohi, A., Nakamura, M. and Ohuchi, H.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 247(1992).
- Kobylinski, T. P. and Taylor, B. W.: *J. Catal.*, **31**, 450(1973).
- Odenbrand, C. U. I., Andersson, L. A. H., Brandin, J. G. M. and Jaras, S.: *Catal. Today*, **4**, 155(1989).
- Segawa, K., Chen, Y., Kubsh, J. E., Delgass, W. N., Dumesic, J. A. and Hall, W. K.: *J. Catal.*, **76**, 112 (1982).
- Iwamoto, M., Yahiro, H., Mine, Y. and Kagawa, S.: *Chem. Lett.*, 213(1989).
- Iwamoto, M., Yahiro, H., Tanda, K., Mizuno, N., Mine, Y. and Kagawa, S.: *J. Phys. Chem.*, **95**, 3727 (1991).
- Barthomeuf, D.: *ibid.*, **88**, 42(1984).
- Niemantsverdriet, J. W. and van Langeveld, A. D.: *Catal. Stud. Surf. Sci. and Catal.*, **38**, 769(1988).
- Kiovsky, J. R., Koradia, P. B. and Lim, C. T.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 218(1980).
- Ukisu, Y., Sato, S., Muramatsu, G. and Yoshida, K.: *Catal. Lett.*, **11**, 177(1991).
- Yu-u, Y., Torikai, Y., Sato, S., Hosose, H., Yahiro, H., Mizuno, N. and Iwamoto, M.: *Shokubai*, **33**, 59(1991).
- Iwamoto, M. and Mizuno, N.: *J. Auto. Eng.*, Part D of the Proc. of the Institution of Mechanical Engineers, submitted for publication.