

혼합금속산화물에 담지된 Pd-Rh의 허니컴 촉매에서 NO와 N₂O의 동시 환원 - H₂ 또는 CO 환원제의 사용

이승재 · 문승현[†]

한국에너지기술연구원
305-343 대전광역시 유성구 장동 71-2
(2008년 4월 10일 접수, 2009년 1월 18일 채택)

Simultaneous Catalytic Reduction of NO and N₂O over Pd-Rh Supported Mixed Metal Oxide Honeycomb Catalysts - Use of H₂ or CO as a Reductant

Seung Jae Lee and Seung Hyun Moon[†]

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 10 April 2008; accepted 18 January 2009)

요 약

혼합금속산화물에 담지된 Pd-Rh 허니컴 촉매 상에서 NO와 N₂O를 동시에 저감하기 위한 반응 온도를 낮추면서 각각의 반응물에 대한 전환율을 높이기 위하여, 환원제로 수소 또는 일산화탄소 사용에 대해 조사하였다. 각각의 환원제 사용 시, NO와 N₂O의 전환율에 대한 반응 조건의 영향을 조사하기 위해 반응온도, 각 환원제와 산소의 농도, NO와 N₂O 간의 농도 비율 등을 변화시켰다. 먼저 수소를 환원제로 사용하는 경우, 산소의 부재시 200 °C 미만의 저온에서 50% 이상의 NO와 N₂O 전환율을 얻을 수 있었다. 한편, 일산화탄소를 환원제로 사용하는 경우에는 NO와 N₂O 전환율이 각각 200 °C와 300 °C 이상에서 증가하기 시작하였다. 그러나, 두 가지 환원제 모두의 경우에서, 반응 가스내에 산소 농도가 증가함에 따라 N₂O와 NO 전환율에 감소하였다. 결과적으로 일산화탄소 환원제에 비해, 수소 환원제가 상대적으로 저온에서 NO와 N₂O를 동시에 저감할 수 있으며, 산소 농도에 의한 영향을 덜 받는 것으로 나타났다. 반면, 반응물내 N₂O와 NO 농도비에 의한 NO와 N₂O 전환율의 영향은 환원제의 종류에 크게 영향을 받지 않는 것으로 관찰되었다. 저온에서 NO와 N₂O를 동시에 저감시키기 위해서는 산소 분위기보다는 수소 분위기에서 촉매를 전처리 하는 것이 보다 효과적인 것으로 나타났다.

Abstract – In order to lower a reaction temperature with high conversions for simultaneous catalytic reduction of NO and N₂O over Pd-Rh supported mixed metal oxide honeycomb catalysts, H₂ or CO was utilized as a reductant. When using the reductants, the effects of reaction conditions were examined in NO and N₂O conversions, where reaction temperatures, concentrations of the reductants and oxygen and the concentration ratio of N₂O to NO were varied. In using H₂ reductant, larger than 50% of NO and N₂O conversions was observed at the temperatures below 200 °C in absence of O₂. In using CO reductant, NO and N₂O conversions increased from the temperatures higher than 200 °C and 300 °C, respectively. However, in use of both reductants, NO and N₂O conversions decreased with increasing oxygen concentration. As a result, H₂ reductant could reduce simultaneously NO and N₂O at relatively lower reaction temperature than CO. Also, NO and N₂O conversions were less influenced by using H₂ reductant than CO one. Concentration ratio between NO and N₂O did not affect their conversions regardless the type of reductants. Pretreatment of the catalyst in H₂ was more effective in simultaneous reduction of NO and N₂O at low reaction temperature than that in O₂.

Key words: NO, N₂O, Simultaneous Selective Catalytic Reduction, Hydrogen, Carbon Monoxide

1. 서 론

N₂O는 온실가스로서 환경적 영향을 크게 미치는 것으로 알려지고 있다. 1997년 교토 회담에서 유럽연합은 1990년의 온실가스 방

출량을 기준으로 하여 2012년의 방출량을 5~8%까지 감소시킬 것을 약속하였으며, 이러한 규정은 1999년 프랑스에서 이행되기 시작하였다. N₂O의 절대 방출량은 이산화탄소에 크게 미치지 못하나, 지구온난화지수는 이산화탄소에 비해 310배에 이르는 것으로 알려져 있다[1]. 또한 대기압 하에서 N₂O는 불활성 가스로 안정하여 대기권 체류 기간이 약 150년 정도에 이르는 것으로 추정되고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: shmoon@kier.re.kr

N₂O는 이러한 온실 효과 뿐만 아니라 성층권의 오존층을 파괴하여 N₂O의 농도가 2배 증가하면 오존은 10%가 감소되는 것으로 알려져 있다[2].

N₂O의 방출은 주로 질산, 아디픽산, 카프로락탐 등의 생산을 위한 화학공정과 같은 산업 고정원에서 야기되고 있다[3]. 이들 화학 공정에서 사용되는 N₂O 저감 기술로는 열분해와 촉매분해, 촉매환원 기술이 있다. 열분해는 N₂O를 1,300 °C의 고온에서 N₂와 O₂로 분해시키는 기술로 저감효율은 99% 이상으로 다른 기술들에 비해 비교적 높다. 촉매분해는 열분해를 위한 온도보다는 낮은 온도 범위(420-950 °C)에서 N₂O를 분해시키는 기술이다. 한편, 촉매환원은 400 °C 미만의 상대적으로 낮은 온도에서 탄화수소나 암모니아 등의 환원제를 이용하여 N₂O를 저감시킨다. 이러한 촉매환원에서는 제올라이트에 귀금속이나 전이금속들이 이온교환된 촉매들이 주로 연구되어 오고 있다. Mauvezin 등은 암모니아를 환원제로 사용하여 FAU 제올라이트에 Pd, Ru, Rh, Fe, Ni, Co, Cu의 금속이 이온교환된 촉매 상에서의 N₂O 저감을 연구하였다. 이들 촉매에 의한 반응 중 암모니아의 산화에 의한 NO의 생성이 관찰되었으며, Fe 금속이 이온교환된 FAU 촉매에서 NO의 생성율이 가장 적은 것으로 보고되었다. 또한 Fe 금속이 ZSM-5, FER, BEA 등의 제올라이트에 이온교환된 촉매에 대해 암모니아에 의한 N₂O 환원 연구 결과 BEA 제올라이트가 비교적 우수한 것으로 보고되었다.

N₂O가 방출되는 고정원에서는 대개 산소가 풍부한 분위기에서 생성된 NO가 함께 존재함에 따라, 생성된 NO의 방출을 저감하기 위해 NH₃, H₂, CO와 같은 환원제를 이용하는 선택적 촉매환원(selective catalytic reduction; SCR) 기술이 사용되고 있다[4,5]. 저온과 고온에서 기술을 적용시키기 위해 수많은 종류의 촉매들이 개발되고 있으며, 이들 중 V₂O₅-TiO₂ 계열의 촉매 시스템이 상업화되어 암모니아 환원제와 함께 주로 사용되고 있다[6]. 한편 일부 연구에서는 NO의 SCR을 위한 환원제로 수소와 수소/일산화탄소 혼합물이 사용되었으며, 촉매로는 Pd와 Pt 등의 귀금속이 사용되었다[7-9].

N₂O와 NO가 동시에 방출되는 배출원에 대해, N₂O와 NO를 저감하기 위해 각각에 대한 두개의 처리 공정을 적용하는 것 보다는 이 두 가지 배출 가스를 동시에 처리하는 하나의 공정이 효과적일 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 기존의 NO 저감 기술인 SCR과 유사한 N₂O 촉매 환원 기술을 이용하여 NO와 N₂O를 동시에 저감하고자 하였다. 또한 배출 가스 내에 수소나 일산화탄소가 포함되는 경우를 고려하여, 수소와 일산화탄소를 환원제로 사용하였다. 본 연구에서 사용된 촉매는 Pd-Rh이 BaO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃의 혼합 산화물에 담지된 허니컴 구조의 촉매로, 온도와 산소와 환원제의 농도 등에 따른 NO와 N₂O의 전환율을 조사하였다.

2. 실험방법

2-1. 사용 촉매

희성촉매사에서 주문 제조한 Pd-Rh/BaO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매(400 cps)를 가로 2 cm × 세로 2 cm × 길이 3 cm로 절단하여 사용하였다. 사용 촉매의 구성 성분에 대한 각 원소의 무게비는 Table 1에 나타내었다.

또한, Pd-Rh/BaO-ZrO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매와 Pd-Rh/ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매를 washcoating 방법으로 자체 제조하였다. 촉매

Table 1. Atomic weight ratios of the used catalysts

Catalyst	Pd/Rh	Ce/PM ^a	Zr/PM ^a	Ba/PM ^a
Pd-Rh/BaO-ZrO ₂ -CeO ₂ -Al ₂ O ₃	17.88	33.47	48.11	17.78
Pd-Rh/BaO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	14.25	0	69.31	25.76
Pd-Rh/ZrO ₂ -CeO ₂ -Al ₂ O ₃	14.25	39.17	55.91	0

^aPM: precious metals (Pd+Rh)

제조를 위하여, 위의 상용 허니컴 촉매의 원소 함량을 기준으로 Pd와 Rh을 ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃와 혼합하여 건조 소성하였다. 먼저, 각 귀금속과 금속 산화물들의 전구체 물질로는 Pd(NH₃)₄Cl₂H₂O (Aldrich), 10 wt% Rh 용액(Aldrich), CeO₂(Aldrich), ZrO₂(Aldrich), Ba(NO₃)₂(Aldrich)을 준비하였다. 함침법으로 분말 촉매를 준비하기 위하여, 먼저 증류수에 Pd(NH₃)₄Cl₂H₂O, 10 wt% Rh 용액과 ZrO₂ 분말을 혼합한 다음, Ba(NO₃)₂ 또는 CeO₂ 첨가하여 충분히 혼합하였다. 혼합된 슬러리는 가열하여 증류수를 증발시켰다. 증발 후 남은 분말은 100 °C의 공기 중에서 건조 과정을 거쳤다. 허니컴 형태의 촉매를 만들기 위해 제조된 분말형태의 촉매를 cordierite 허니컴(희성촉매, 400 cps)에 washcoating하였다. 먼저 알루미늄아 졸(Nissan Chemical, AS-200)에 에탄올을 첨가하고, 여기에 앞서 준비한 분말 촉매를 첨가하였다. 초음파를 이용하여 균일한 혼합이 이루어지도록 하였으며, 여기에 cordierite 허니컴을 담귀 허니컴의 각 셀안에 촉매가 코팅되도록 하였다. 촉매가 코팅된 허니컴은 100 °C의 공기 중에서 건조시켰다. 충분한 촉매 분말의 코팅을 위하여, 동일한 허니컴에 대해 위의 washcoating 방법을 3회 반복하였다. 건조된 허니컴 촉매는 500 °C의 공기중에서 4시간 동안 소성하였다. 제조된 촉매의 각 원소의 무게비는 Table 1에 요약하였다.

2-2. 반응실험

반응실험을 위하여 사각의 스테인리스 스틸 반응기 내에 준비된 촉매를 반응기 중앙에 위치하도록 한 다음, 전기로를 이용하여 4 °C/min의 속도로 상온에서 500 °C까지 온도를 상승시켰다. 반응기에 공급되는 전체가스의 총유량은 4 l/min으로 고정하여 공간속도(GHSV)가 20,000 hr⁻¹을 유지하도록 하였다. 공급되는 NO, N₂O, H₂, CO 가스에 대해 원하는 농도를 얻기 위해, 각각 660 ppm NO/N₂ balanced, 3,010 ppm N₂O/N₂ balanced, 2% H₂/N₂ balanced, 1.62% O₂/N₂ balanced 혼합가스의 유량을 Mass Flow Controller(Brooks 5850E)로 조절하였다. NO와 N₂O의 농도는 200 ppm으로 각각 조정하였으며, 수소 5,000 ppm 혹은 일산화탄소 2,000 ppm의 환원제가 사용되었다. 이때, 산소 존재 유무에 따른 영향을 살펴보기 위하여, 산소 부재시와 4,000 ppm에서 각각 실험이 수행되었다. 각 반응물의 농도를 조정하기 위해 질소를 balance 가스로 사용하였다. 한편, 동일한 공간속도와 고정된 NO와 N₂O 농도에서 산소의 농도를 0~4,000 ppm, 환원제의 농도를 0~2,000 ppm으로 각각 변화시켰으며, 이때 반응온도는 수소와 일산화탄소의 환원제에 대해 각각 200 °C와 400 °C로 조정하였다. 또한 NO와 N₂O의 농도비에 대한 영향도 조사하기 위해서는 NO와 N₂O의 총 농도에 대한 NO의 비율 0~1로 변화시켰다. 반응 후, 가스의 성분을 분석하기 위하여 CO₂, N₂O, NO, NO_x의 농도는 온라인 가스 분석기(SIEMENS, ULTRAMAT 6 & 23)를 이용하였으며, 수소는 TCD가 장착된 가스크로마토그래피(HP5890 series II)를 사용하였다.

또한 제조된 Pd-Rh/BaO-ZrO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매와 Pd-Rh/ZrO₂-

CeO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매에 대해 전처리 분위기에 따른 촉매 반응성을 조사하였다. 먼저 촉매를 산화 분위기에서 전처리하기 위하여 각각의 촉매를 1.62% O₂로 500 °C에서 1시간 동안 전처리하였다. 또한 환원분위기에서 전처리한 촉매를 준비하기 위해 각각의 촉매를 2%의 수소로 500 °C에서 1시간 동안 전처리하였다. 촉매의 반응성을 조사하기 위하여 각 반응물의 농도는 NO 200 ppm, N₂O 200 ppm, O₂ 2,000 ppm, H₂ 5,000 ppm로 조절하였으며, 공간속도는 20,000 hr⁻¹을 유지하였다. 반응온도는 상온에서 500 °C까지 4 °C/min의 속도로 상승시키고, 반응 후 가스 조성은 위에 언급한 분석기를 이용하였다.

제조한 Pd-Rh/BaO-ZrO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매와 Pd-Rh/ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매에 대해 TPR(Temperature Programmed Reduction)을 수행하기 위하여, 각 촉매를 분쇄하여 분말로 만들었다. 각 촉매 0.5 g을 U자형 반응관에 담아 AutoChem 2910(Micromeritics) 장치에 설치하였다. 각각의 촉매는 TPR 측정 전에 여러 분위기에서 전처리 되었다. 산소 분위기에서의 전처리를 위해서는 순수 산소를 550 °C에서 4시간 동안 흘려주었으며, 수소 분위기에서의 전처리는 5% 수소를 흘려주면서 550 °C에서 4시간 동안 이루어졌다. 이들 전처리 후, 5% H₂를 흘려주면서 상온에서 900 °C까지 10 °C/min으로 온도를 상승시켰다. 이때 TPR의 TCD 신호를 PC로 저장하였다. 또한 촉매를 산소분위기 또는 수소분위기에서의 전처리 후, N₂O를 500 °C에서 4시간 동안 흘려준 다음 TPR을 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. Pd-Rh/BaO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매에서의 수소 환원제 사용

3-1-1. 반응 온도와 산소 농도의 영향

수소를 환원제로 사용하였을 때, 반응온도에 따른 NO와 N₂O 전환율을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)에서 나타나듯이 산소가 존재하지 않는 경우, NO의 전환율은 150 °C 이상에서 약 100%로 나타났다. 또한, N₂O의 경우는 200 °C에서 60% 이상의 전환율을 나타내기 시작하여, 500 °C에서는 약 95%의 전환율을 나타내었다. 그러나 위와 동일한 조건에서 산소가 4,000 ppm 존재하는 경우, NO의 전환율은 200 °C에서 90%의 최대값을 나타내고 이보다 높은 온도 범위에서는 NO 전환율이 서서히 감소하여 500 °C 근처에서 약 30%로 나타났다(Fig. 2(b)참조). 이때, N₂O는 조사된 온도 영역에서 거의 전환이 일어나지 않았으며, 500 °C 근처에서 약 25% 정도로 증가하였다. 따라서 반응물 내에 산소가 존재하지 않는 조건에서는 수소를 환원제로 사용하여 저온의 영역에서 NO와 N₂O를 동시에 저감할 수 있었다.

수소 환원제 사용시 산소 농도에 대한 동시 저감효과를 조사하기 위하여, 반응온도를 약 200 °C로 고정하고 산소의 농도를 0~4,000 ppm 까지 변화시켰다. 그 결과 Fig. 2에 나타난 바와 같이 산소가 1,000 ppm 이하로 존재할 경우 NO와 N₂O의 전환율이 각각 100%와 80%로 나타났다. 그러나 산소의 농도가 1,000 ppm에서 점차 증가함에 따라 NO와 N₂O의 전환율 모두 감소되는 경향이 관찰되었으며, 특히 N₂O의 경우에 더욱 빠르게 감소하여 산소가 약 4,000 ppm 일 때 N₂O의 전환율이 거의 측정되지 않았다. 반면 NO의 전환율은 약 4,000 ppm의 산소 농도에서도 약 80%로 감소되었다. 이러한 반응물 내에 산소 농도 증가에 따른 NO와 N₂O 전환율의 감소는 산소에 의한 수소의 산화 반응으로 인해 NO와 N₂O를 환원시키는데 필요한 수

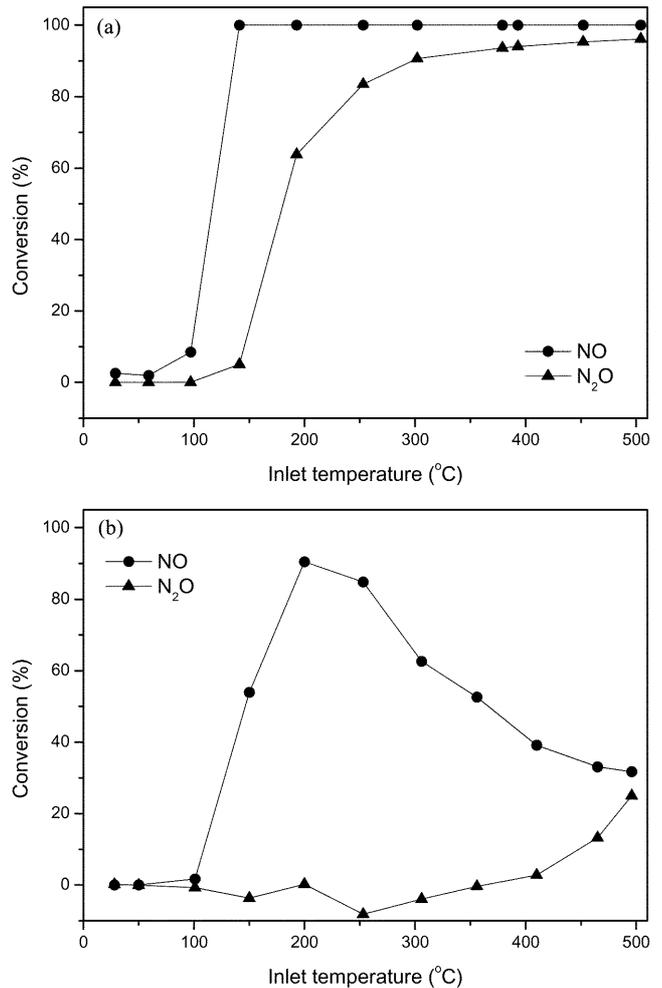


Fig. 1. Reduction of NO and N₂O by H₂ over Pd-Rh/BaO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ honeycomb catalyst in the absence of O₂ (a) and the presence of 4,000 ppm O₂ (b) (GHSV: 20,000 hr⁻¹, [NO] 200 ppm, [N₂O] 200 ppm, [H₂] 5,000 ppm).

소의 양이 부족하였기 때문으로 사료된다. 수소를 이용한 NO의 환원 반응에 대해 산소의 영향이 Mordenite 제올라이트에 Pd를 이온 교환시킨 촉매에서 조사되었다[7]. Pd/Mordenite 촉매에서 500 ppm의 NO를 1% 수소로 환원시킬 때, 산소가 존재하지 않는 경우에는 200 °C 이상의 온도에서 NO의 전환율이 약 100%로 유지되었으나, 5%의 산소가 존재하는 경우에는 약 250 °C 이상으로 온도를 증가시키에 따라 NO의 전환율이 급격히 감소하는 경향이 나타났다. 저자들은 이러한 산소 존재 시 250 °C 이상의 온도에서 NO 전환율 감소가 수소의 산화 반응에 기인하는 것으로 보고하였다. 또한 동일 문헌에서 한 가지 주목할 만한 것은 NO의 저감시 N₂O가 일부 관찰되며, 이때 생성되는 N₂O의 양은 산소의 농도가 높을수록 증가한다는 점이다. 즉, 산소 존재 시 NO의 환원이 일어나는 온도 범위에서 약 15%의 N₂O가 생성되는 반면, 산소가 존재하지 않은 경우에는 10% 이하의 N₂O가 생성되었다. 따라서 Fig. 2에서 나타난, 산소 농도 증가에 따른 N₂O 전환율의 급격한 감소는 NO의 환원으로 생성된 N₂O와 관련이 있는 것으로 사료된다. 또한 이러한 N₂O의 생성은 Fig. 1(b)에서 200~300 °C의 온도 구간에서 N₂O가 오히려 반응기에 공급된 N₂O보다 증가하여 N₂O 전환율이 음의 값을 갖는 결과에서도 확인되었다.

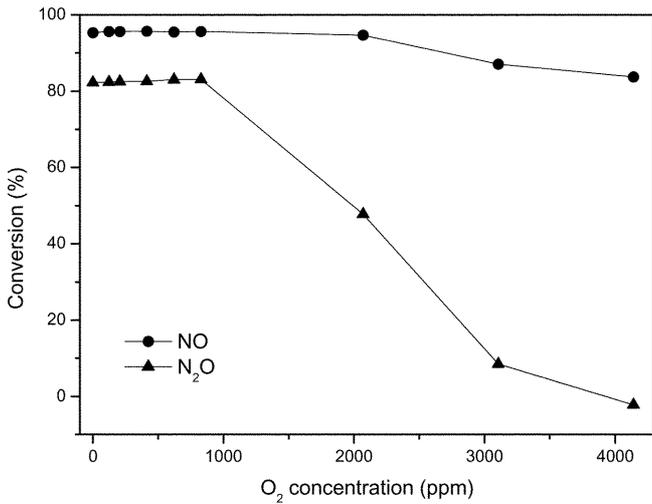


Fig. 2. Reduction of NO and N₂O by H₂ over Pd-Rh/BaO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ honeycomb catalyst (GHSV: 20,000 hr⁻¹, [NO] 200 ppm, [N₂O] 200 ppm, [H₂] 5,000 ppm, reaction temperature: 200 °C).

3-1-2. 수소 환원제 농도의 영향

수소 환원제의 농도에 따른 영향을 산소가 존재하는 경우와 존재하지 않는 경우에 대해 각각 조사하였다. 먼저 산소가 존재하지 않는 경우, 수소 농도가 증가함에 따라 NO와 N₂O의 전환율이 급격히 증가하였다. 수소 농도가 500 ppm 이상일 때, NO와 N₂O의 전환율이 각각 100%와 80%로 유지되었다(Fig. 3(a) 참고). NO와 N₂O가 수소에 의해 다음의 식 (1, 2)와 같은 반응을 통해 환원되는 경우, 공급된 200 ppm의 NO와 N₂O를 환원시키기 위해서는 400 ppm의 수소가 화학양론적으로 필요하다. 따라서 이와 같은 화학양론적으로 필요한 수소의 농도보다 높은 500 ppm 이상의 범위에서 높은 NO와 N₂O 전환율이 나타난 것으로 사료된다.



동일한 조건에서 산소가 500 ppm 정도 존재하는 경우에는 NO 전환율이 서서히 증가하여 수소가 1,500 ppm이 되었을 때 100%가 되었으며, N₂O의 전환율은 수소 농도 1,000 ppm 이상에서 조금씩 증가하여 수소 2,000 ppm에서 약 45%인 것으로 나타났다(Fig. 3(b) 참고). 또한 산소의 존재 여부에 상관없이, N₂O의 전환율이 낮은 수소 농도 범위에서는 NO가 환원됨에 따라 N₂O가 오히려 10% 정도까지 생성되는 것으로 나타났다. 수소를 환원제로 사용하는 경우에 환원제의 농도가 증가함에 따라 NO와 N₂O의 전환율이 점차적으로 증가하는 것으로 보고되고 있다. Pd/Al₂O₃ 촉매에 의한 NO의 H₂-SCR에 대해 수소의 농도를 0.1~1%로 변화시키면서 온도에 따른 영향이 Nanba 등에 의해 조사되었다[10]. 이때 산소의 농도는 2%로 유지되었다. 200 °C의 온도 이하에서 수소의 농도가 0.5% 이상일 때, NO의 전환율이 95%보다 크게 나타났으나, 0.3% 미만의 수소 농도에서는 NO 전환율이 급격히 감소하는 것으로 나타났다. 또한 Pt 촉매에서도 수소의 농도가 증가함에 따라 NO의 전환율이 증가하는 것으로 나타났다. Mordenite에 담지된 Pt 촉매의 경우, 과잉의 산소 존재 하에서 수소의 농도가 0.1~0.6%로 증가함에 따라 120 °C에서의 NO 전환율이 10%에서 80%로 크게 증가하였다[11]. 특히,

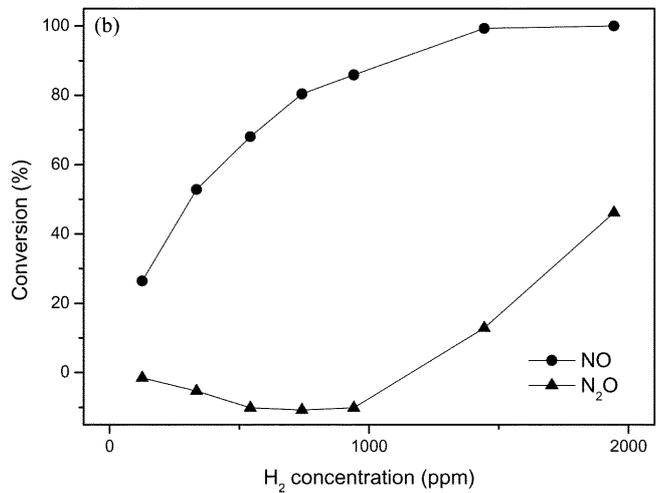
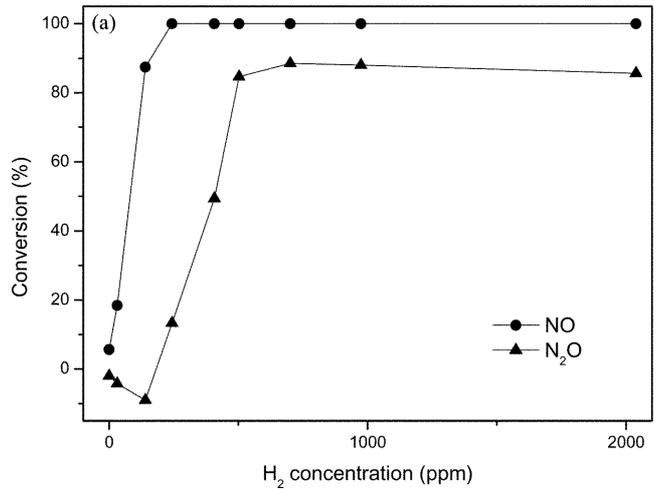


Fig. 3. Reduction of NO and N₂O against H₂ concentration over Pd-Rh/BaO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ honeycomb catalyst in the absence of O₂ (a) and the presence of 500 ppm O₂ (b) (GHSV: 20,000 hr⁻¹, [NO] 200 ppm, [N₂O] 200 ppm, reaction temperature: 200 °C).

NO의 입구 농도가 0.2%일 경우 80%의 NO 전환율을 얻기 위해서 H₂/NO 비가 2일 때까지 수소의 농도를 증가시켜야 하였다. 따라서 공급되는 수소의 일부가 과잉의 산소에 의해 소모됨에 따라 공급되는 NO의 농도에 대응되는 화학양론적인 수소 농도보다 높게 수소를 공급하여야 높은 NO 전환율을 얻는 것으로 사료된다.

3-1-3. NO와 N₂O 농도비의 영향

Fig. 4는 수소를 환원제로 사용하는 경우, 반응 가스내의 NO와 N₂O 농도 비율에 대한 NO와 N₂O의 전환율을 나타낸다. 산소가 존재하지 않는 경우, NO와 N₂O의 전환율은 각각 100%와 80%로 나타나, NO와 N₂O의 농도비에 의한 전환율의 변화는 크지 않았다. 또한 산소 500 ppm이 존재하는 경우에도 NO와 N₂O의 전농도 범위에서 NO의 전환율은 100%로 유지되었다. 그러나 NO의 농도가 증가함에 따라 N₂O의 전환율이 80%에서 다소 떨어지는 것으로 나타났다. 일반적으로 NO와 N₂O 동시 저감에서 NO의 존재는 N₂O의 전환율을 낮추는 것으로 알려져 있다. Fe-MFI 촉매상에서의 NO와 N₂O 동시 저감의 경우, 반응물 내의 NO 존재는 N₂O의 전환율을 감소시키는 반면, NO의 전환율은 N₂O의 존재 여부에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다[12]. 저자들은 이러한 결과에 대해

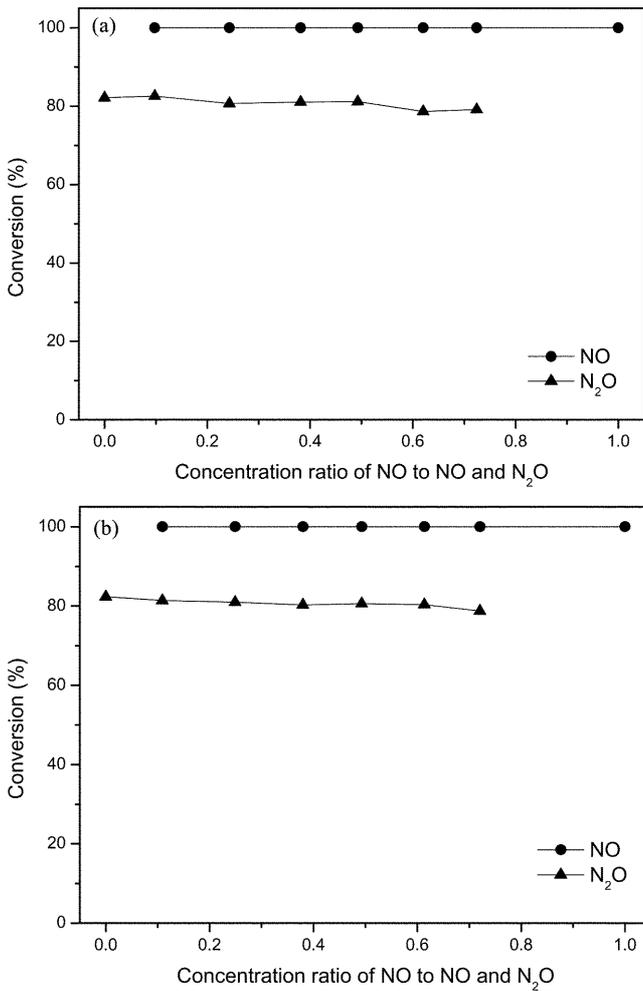


Fig. 4. Reduction of NO and N₂O by H₂ over Pd-Rh/BaO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ honeycomb catalyst in the absence of O₂ (a) and the presence of 500 ppm O₂ (b) (GHSV: 20,000 hr⁻¹, [NO] + [N₂O] 400 ppm, [H₂] 5,000 ppm, reaction temperature: 200 °C).

NO와 N₂O의 환원제에 의한 환원반응이 서로 다른 경로에 의해 이루어지는 것으로 제안하였다. NO는 촉매 표면에 흡착된 NO₂와 환원제 사이의 복잡한 반응경로를 통하여 환원되고, N₂O를 환원시키기 위해서는 철의 활성점 위에서 N-O 결합이 끊어져 생성된 흡착 산소가 환원제에 의해 제거되어야 하는 것으로 설명되었다. 이와 유사하게 Perez-Ramirez와 Kapteijn은 Fe-ZSM-5 촉매에서 NO의 존재가 N₂O의 환원 반응성을 떨어뜨리는 것으로 보고하였다[13]. 저자들의 설명에 따르면, 저온에서는 NO가 제올라이트의 철 활성점에 강하게 흡착하여 N₂O의 흡착점을 막아 N₂O의 반응 진행을 방해한다. 한편 고온에서는 활성점에 대한 NO의 점유율이 낮아짐에 따라 N₂O가 흡착되어 촉매 표면에 흡착 산소를 생성하게 된다. 이때 환원제와 NO가 흡착 산소와 반응하기 위해 서로 경쟁하여, NO가 보다 빠르게 흡착 산소와 반응한다. 한편 N₂O는 NO 활성화를 위한 활성점에 흡착되지 않으며, NO 활성점에 흡착된 NO는 흡착 산소에 의해 NO₂로 산화되어 궁극적으로 NO의 전환율에는 영향을 미치지 않는다. NO와 N₂O를 동시 저감하기 위해 Fe-BEA 촉매를 사용한 경우, 산소 부재시 NO/N₂O 비를 1.5에서 2.5로 증가시키면 조사된 반응 조건에서 NO와 N₂O의 전환율이 각각 60%와 40%에

서 40%와 25%로 감소하는 것으로 나타났다[3]. 그러나 산소존재 하에서 Fe-BEA 촉매에 의한 NO와 N₂O의 NH₃-SCR 반응 결과, 400 °C에서의 NO와 N₂O 전환율이 NO와 N₂O가 단독으로 존재할 때 보다 동시에 존재할 때 보다 높게 나타났다[14].

3-2. Pd-Rh/BaO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매에서의 일산화탄소 환원제 사용

3-2-1. 반응 온도와 산소 농도의 영향

Fig. 5에 나타나듯이 산소가 반응 가스 내에 존재하지 않는 경우, NO의 전환율은 250 °C 이상의 온도에서 90% 이상이었다. N₂O의 전환율은 300 °C에서 20%이었으며, 점차 증가하여 400 °C 이상에서 약 80%로 유지되었다. 한편 산소가 존재하는 경우, NO의 최대 전환율이 250 °C에서 관찰되었으며, N₂O의 전환율은 매우 낮은 것으로 나타났다. 수소를 환원제로 사용하였을 경우와 비교하면, 일산화탄소를 환원제로 사용하였을 때 NO와 N₂O가 비교적 높은 온도에서 전환되는 것으로 나타났다. Co-Pd-Al의 혼합산화물 촉매에서 NO와 N₂O 동시저감을 위해 CO 환원제를 사용한 경우에는 산소 부재시 225 °C 이상의 온도에서 NO와 N₂O에 대한 각각의 전환율이 100%와 90% 이상으로 유지되었다[2]. Pd/Al₂O₃ 촉매의 경우, NO의

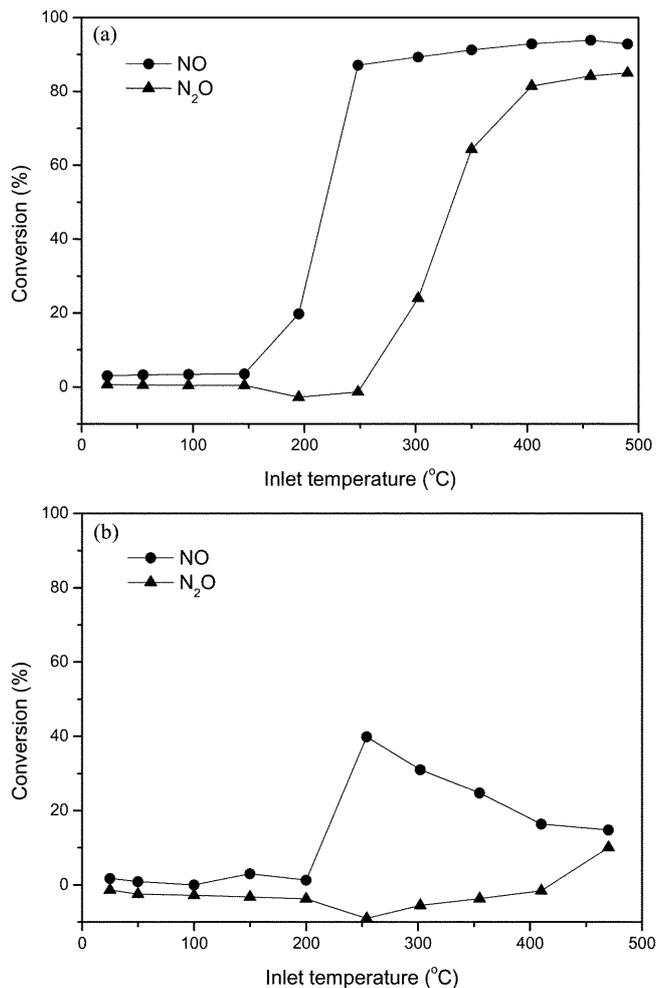


Fig. 5. Reduction of NO and N₂O by CO over Pd-Rh/BaO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ honeycomb catalyst in the absence of O₂ (a) and the presence of 4,000 ppm O₂ (b) (GHSV: 20,000 hr⁻¹, [NO] 200 ppm, [N₂O] 200 ppm, [CO] 2,000 ppm).

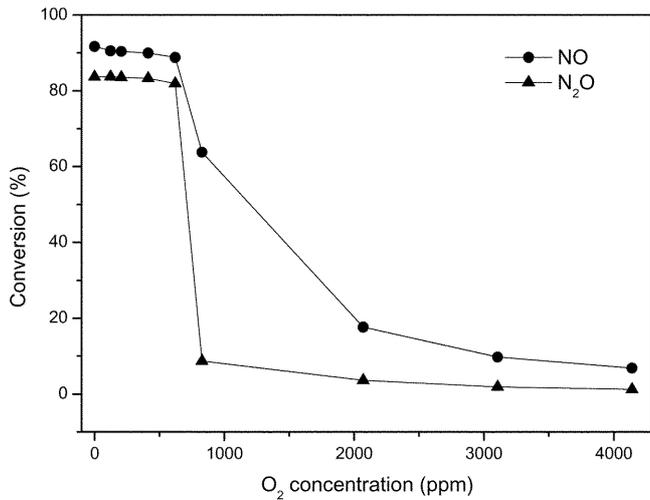


Fig. 6. Reduction of NO and N₂O by CO over Pd-Rh/BaO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ honeycomb catalyst (GHSV: 20,000 hr⁻¹, [NO] 200 ppm, [N₂O] 200 ppm, [CO] 2,000 ppm, reaction temperature: 400 °C).

CO-SCR 반응에서 과잉의 산소가 존재 할 때 175 °C의 온도에서 약 15%의 최대 NO 전환율이 얻어졌다[15]. 동일 문헌에서 Pt/Al₂O₃ 촉매는 반응 조건이 동일할 때 250 °C의 온도에서 약 12%의 NO 전환율을 나타냈다. Yokota 등은 NO의 CO-SCR을 위해 Pt-Mo-Na/SiO₂ 촉매를 사용하여 Pt/SiO₂ 촉매에 비해 N₂O의 생성율을 낮추면서 약 450 °C에서 20% 정도의 NO 전환율을 얻었다[11]. 저자들은 Pt-Mo-Na/SiO₂ 촉매의 반응성이 Pt의 산화에 대한 특성을 감소시켰기 때문에 설명하였다.

약 400 °C의 반응온도에서 산소의 농도를 0~4,000 ppm으로 변화시켰을 때, NO와 N₂O의 전환율을 Fig. 6에 나타내었다. 약 600 ppm의 산소 농도까지는 NO와 N₂O의 농도가 각각 90%와 80%에서 유지되었으나, 그 보다 높은 농도에서는 각각의 전환율이 급격하게 감소하여 4,000 ppm의 산소 농도에서는 10% 미만의 전환율을 나타내었다. 수소를 환원제로 사용하였을 때는 산소에 의한 영향이 N₂O에서만 크게 나타났으나, 일산화탄소 환원제를 사용하는 경우에는 NO와 N₂O 모두에 대해 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다.

3-2-2. 일산화탄소 환원제 농도와 NO와 N₂O 농도비의 영향

산소 부재시 일산화탄소를 점차 증가시키면, NO와 N₂O의 전환율이 모두 빠르게 증가하여 500 ppm 이상의 일산화탄소 농도에서 각각의 전환율이 90%와 80%로 유지되었다(Fig. 7참고). 그러나 산소가 존재하면, 일산화탄소 농도 증가에 따라 NO와 N₂O의 전환율이 서서히 증가하여 2,000 ppm의 일산화탄소 농도에서 각각의 전환율이 90%와 80%로 나타났다. NO의 전환율은 일산화탄소의 농도보다는 수소의 농도 변화에 따라 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이와 유사하게 금속혼합산화물 촉매상에서 산소 부재시 NO와 N₂O 각각에 대한 CO-SCR 반응을 수행한 결과, 각각의 반응에 대해 CO의 양이 증가함에 따라 NO와 N₂O의 전환율이 증가하는 것으로 나타났다[2]. 또한 동일 문헌에서 Co-Pd-Al 혼합산화물 촉매 상에서 NO와 N₂O의 동시 저감의 경우에는 동일한 반응 조건에서 CO의 농도를 4.5%에서 7%로 증가시키기에 따라 동일한 전환율을 얻기 위한 반응온도를 100 °C 이상 낮출 수 있었다. Holles 등은 산소 부재시 Pd와 Rh 촉매에서 일어나는 NO와 N₂O의 단독 CO-SCR 반응에 대

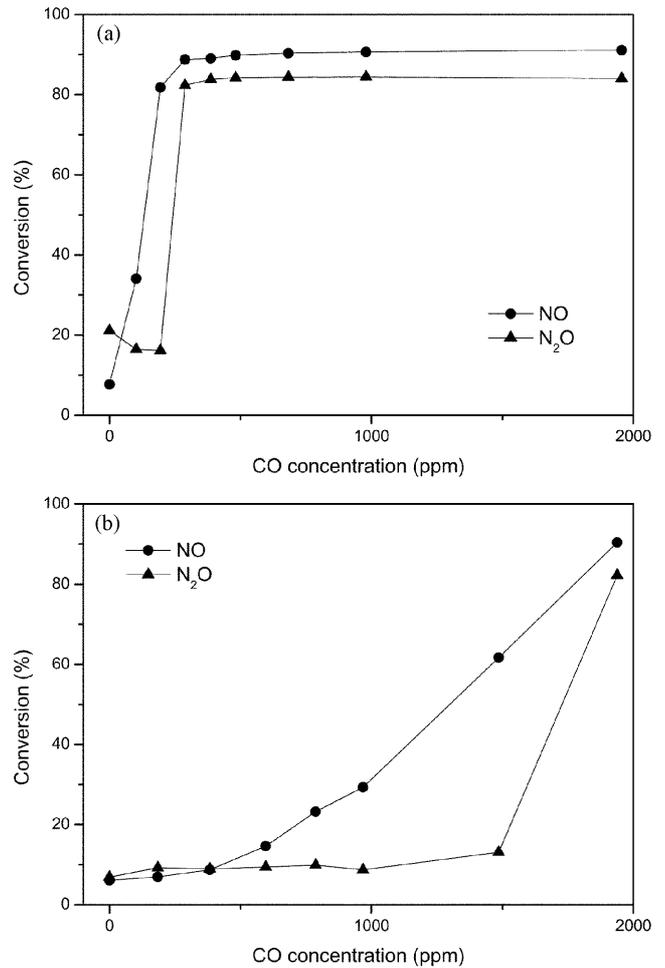


Fig. 7. Reduction of NO and N₂O against CO concentration over Pd-Rh/BaO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ honeycomb catalyst in the absence of O₂ (a) and the presence of 500 ppm O₂ (b) (GHSV: 20,000 hr⁻¹, [NO] 200 ppm, [N₂O] 200 ppm, reaction temperature: 400 °C).

해 반응 메커니즘을 제안하였다[16]. 여기서 NO와 N₂O는 각각 활성점에서 흡착, 해리되어 촉매 표면에 흡착 산소를 생성한다. 생성된 흡착 산소는 활성점에서 흡착된 CO와 반응하여 CO₂를 생성한다. 이때 동일한 반응조건과 촉매에서 NO+CO 반응과 N₂O+CO 반응을 비교하여 보면, N₂O+CO 반응 속도가 NO+CO 반응속도에 비해 0.5에서 2의 차수 정도로 낮은 것으로 나타났으며, 각 반응의 반응속도는 촉매에 첨가되는 CeOx나 La₂O₃ 물질에 따라 달라졌다. 따라서 본 연구에서 반응물 내 산소의 존재는 촉매 표면에서의 흡착 산소 농도를 변화시켜 N₂O+CO 반응과 NO+CO 반응의 속도를 낮추는 것으로 사료된다.

Fig. 8에 보여진 것처럼, NO와 N₂O의 농도비는 산소의 존재와 상관없이 NO와 N₂O의 전환율에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이 결과와는 다르게 Ni-Rh-Al 혼합산화물 촉매에서는 동일한 N₂O와 CO 농도에서 NO를 반응물에 첨가시켰을 때, 250 °C의 온도에서 N₂O의 전환율이 90%에서 80%로 낮아지는 것으로 보고되었다[2].

3-3. 촉매 전처리 분위기에 따른 영향

Pd-Rh/BaO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매의 성분을 조정하여

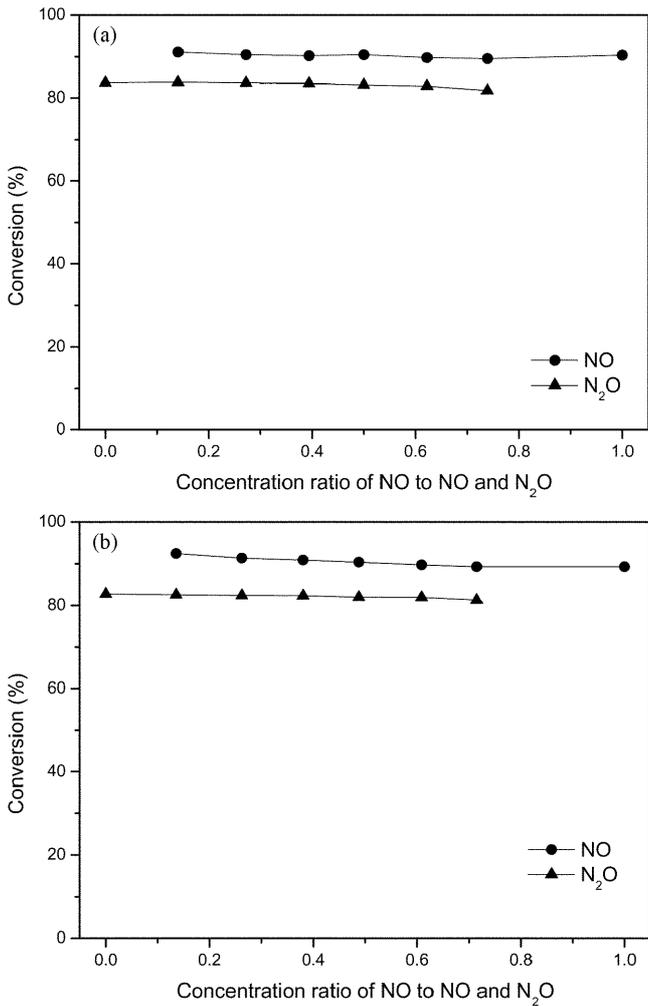


Fig. 8. Reduction of NO and N₂O by CO over Pd-Rh/BaO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ honeycomb catalyst in the absence of O₂ (a) and the presence of 500 ppm O₂ (b) (GHSV: 20,000 hr⁻¹, [NO] +[N₂O] 400 ppm, [CO] 2,000 ppm, reaction temperature: 400 °C).

Pd-Rh/BaO-ZrO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매와 Pd-Rh/ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매를 각각 제조하여 촉매의 전처리 분위기에 따른 NO와 N₂O 전환율의 변화를 조사하였다.

Fig. 9는 Pd-Rh/BaO-ZrO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매를 500 °C에서 산소와 수소 분위기에서 전처리한 후 NO와 N₂O 전환율을 나타낸다. 산소 분위기에서 전처리한 경우 NO와 N₂O가 150 °C 이상의 온도에서 전환되는 반면, 수소 분위기에서 전처리한 경우에는 NO와 N₂O가 100 °C 이하의 온도에서 전환되기 시작하여, 전처리 분위기에 따라 NO와 N₂O의 전환율이 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 산소 분위기에서 전처리한 경우, 500 °C 근처의 온도에서 NO 전환율이 갑자기 떨어지는 것으로 나타났지만, 수소 분위기에서 처리한 경우에는 이러한 현상이 나타나지 않았다.

Pd-Rh/ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매도 Pd-Rh/BaO-ZrO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매와 마찬가지로 산소 분위기와 수소 분위기에서 전처리하여 NO와 N₂O의 전환율을 조사하였다. Fig. 10에 나타난 바와 같이, 산소 전처리에서 보다 수소 전처리에서 NO의 전환율이 보다 낮은 온도에서 시작되었다. 산소 전처리된 Pd-Rh/ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매는 Pd-Rh/BaO-ZrO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매의 경우와는 달리

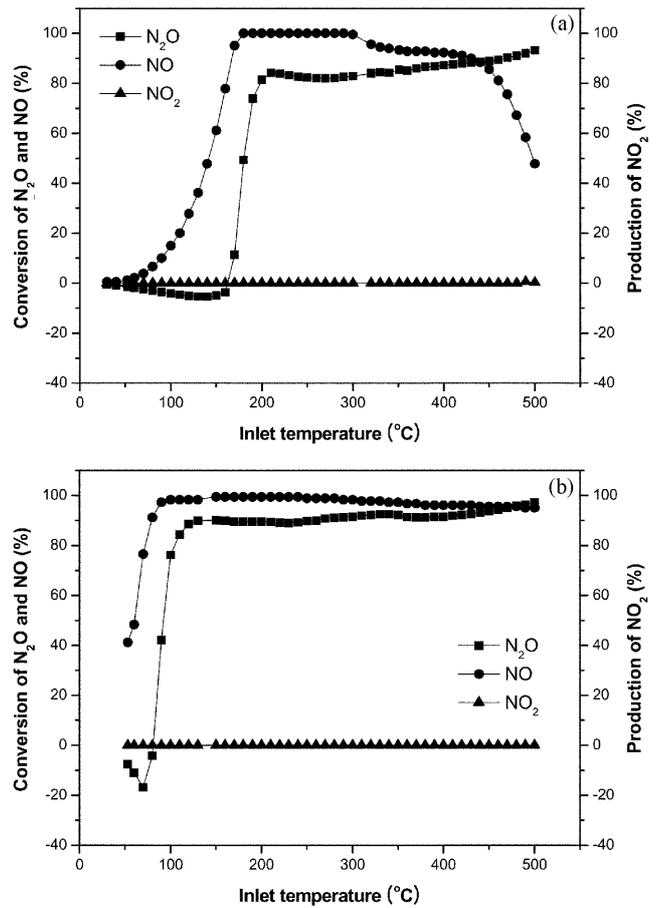


Fig. 9. Reduction of NO and N₂O by H₂ over Pd-Rh/BaO-ZrO₂-Al₂O₃ catalyst (a) after O₂ pre-treatment at 500 °C and (b) after H₂ pre-treatment at 500 °C (GHSV: 20,000 hr⁻¹, [NO] 200 ppm, [N₂O] 200 ppm, [O₂] 2,000 ppm, [H₂] 5,000 ppm).

500 °C 근처의 온도에서도 NO 전환율의 감소가 관찰되지 않았다. N₂O는 산소 전처리의 경우와 수소 전처리 경우 모두 100 °C의 온도에서 전환되기 시작하였으며, 온도에 따른 전환율의 변화는 산소 전처리 경우에 상대적으로 빠르게 증가하는 것으로 나타났다.

파인의 산소 존재하에서 NO의 H₂-SCR을 수행하는 경우, Pd/MFI 촉매의 전처리에 따른 NO 전환율이 조사되었다[17]. Pd/MFI 촉매를 500 °C의 산소분위기에서 1시간동안 전처리하였을 경우, 100 °C에서의 NO 초기 전환율이 낮았다가 반응조건에서 60분 정도 지난 다음에 전환율이 60%까지 증가하였다. 반면, 동일 촉매를 300 °C의 수소분위기에서 30분 동안 전처리한 경우에는 초기에 NO 전환율이 급격히 증가하여 60%의 NO 전환율에 도달하였다. 저자는 이러한 결과가 Pd의 산화 상태에 기인한 것으로 설명하였다. MFI에 담지된 Pd의 경우 산소분위기에서 전처리되었을 때, 75 °C 이하의 온도에서 존재하는 대부분의 2가 Pd가 반응물의 수소와 강한 상호작용으로 NO의 흡착과 해리가 일어나기 어려워져, NO의 H₂-SCR의 진행이 어렵다. 100 °C에서는 Pd와 수소 사이의 강한 상호작용으로부터 분해되어 생성된 Pd⁰에서 NO 흡착이 가능해지기 시작하면서 반응이 진행될 수 있다. 수소로 환원처리된 촉매에서는 이러한 Pd⁰의 생성 과정이 생략되어 초기에서부터 급격한 NO 전환율을 나타낸다. 이와 같이 Pd 촉매상에서 NO의 H₂-SCR은 Pd⁰의 역할이 매우 중요한 것으로 알려져 있으며, 위와 유사한 현상이 본 연구에서도 일어난 것

으로 사료된다.

Pd-Rh/BaO-ZrO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매의 TPR 패턴을 Fig. 11에 나타내었다. 촉매를 산소 분위기에서 전처리한 경우 약 345 °C에서 수

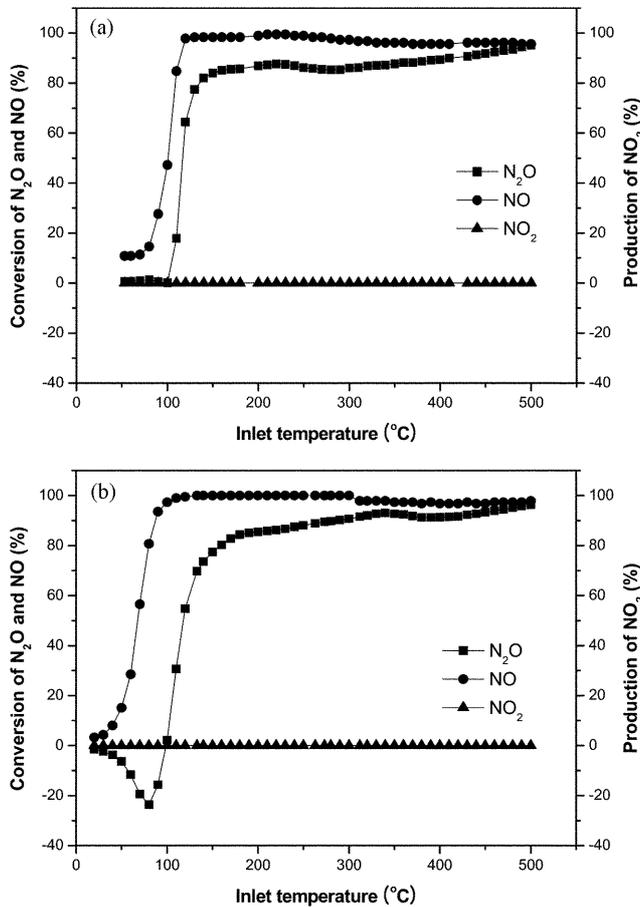


Fig. 10. Reduction of NO and N₂O by H₂ over Pd-Rh/ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ catalyst (a) after O₂ pre-treatment at 500 °C and (b) after H₂ pre-treatment at 500 °C (GHSV: 20,000 hr⁻¹, [NO] 200 ppm, [N₂O] 200 ppm, [O₂] 2,000 ppm, [H₂] 5,000 ppm).

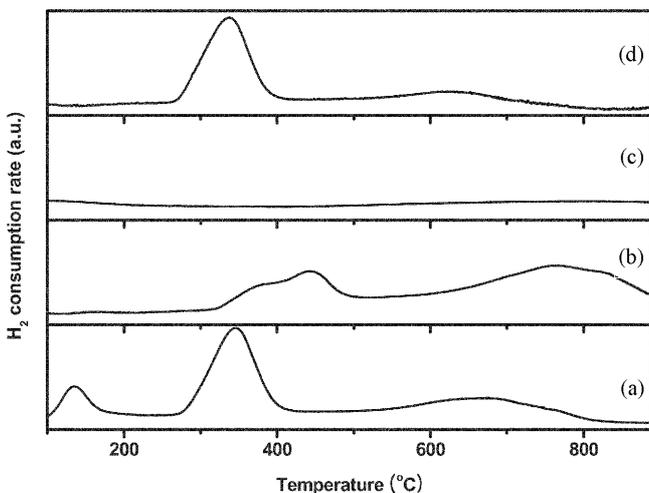


Fig. 11. TPR patterns of Pd-Rh/BaO-ZrO₂-Al₂O₃ catalyst (a) after O₂ pre-treatment, (b) after O₂ pre-treatment followed by activation in N₂O at 500 °C for 4 hr, (c) after H₂ pre-treatment, (d) after H₂ pre-treatment followed by activation in N₂O at 500 °C for 4 hr.

소의 주된 소모가 일어나는 것으로 관찰되었다(Fig. 11(a) 참고). 이는 산소 분위기에서 전처리 시 산화된 촉매 표면층에 의해 수소가 주로 소모되는 것으로 판단된다. Pd/MOR 촉매에 대한 TPR 결과에서는 세 가지 종류의 팔라듐이 존재하는 것으로 나타났다[7]. 먼저 130 °C 부근에서의 저온 피크는 제올라이트의 외부 표면에 존재하는 산화된 Pd 화학종과 관련있으며, 350 °C와 450 °C 부근에 존재하는 피크들은 MOR 제올라이트의 세공안에 존재하는 Pd-oxo 화학종과 Pd 양이온의 환원에 의한 것이었다. 또한 Pd/MOR 촉매에 세륨을 첨가하면, Pd/MOR 촉매에서 나타난 450 °C 부근에서의 피크가 500 °C 쪽으로 이동하였다. 저자들은 세륨이 첨가된 Pd/MOR 촉매에 대한 IR 연구 결과 500 °C 부근에서의 피크가 Pd 화학종에 의한 것으로 설명하였으며, 이때 350 °C 근처의 피크는 세륨산화물에 의한 것으로 판단하였다. 따라서 본 연구에서 관찰된 400 °C 이하에서의 피크들은 ZrO₂ 등의 금속 산화물과 관련 있는 것으로 사료된다. 또한 Fig. 11(a)에서 200 °C 미만에서도 피크가 관찰되며, 이는 산화된 Pd에 의한 것으로 판단된다. Pd-V₂O₅/TiO₂-Al₂O₃ 촉매와 Pd/TiO₂-Al₂O₃ 촉매 사이의 TPR 결과를 비교한 경우, 두 가지 촉매 모두에 대해 200 °C 미만의 온도에서 피크가 관찰되었으며, 이는 산화된 Pd의 환원에 기인한 것으로 설명하였다[8]. 특히 V₂O₅가 첨가된 촉매의 경우 첨가되지 않은 촉매에 비해 46 °C 정도 높은 온도에서 수소의 소모가 일어났으며, V₂O₅가 산화된 Pd의 환원을 지연시키는 것으로 조사되었다. Fig. 11(a)의 촉매를 다시 N₂O를 이용하여 처리하면 Fig. 11(b)에서와 같이 주된 수소 소모 온도가 445 °C 정도에서 일어나며, 375 °C 부근에서 일부 수소의 소모가 일어나는 것이 관찰되었다. 또한 760 °C의 고온에서도 일부 수소의 소모가 일어나는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 촉매를 산소 분위기에서 처리한 후 N₂O로 처리한 경우, N₂O가 산화된 촉매 표면에서 반응을 일으키면서 촉매의 표면을 변화시키기 때문으로 사료된다. Fig. 11(c)와 같이 수소로 전처리한 촉매에 대한 TPR 패턴에서는 촉매의 표면이 환원되어 더 이상 수소의 소모가 일어나지 않는 것으로 나타났다. 그러나 수소 전처리 후 다시 N₂O로 처리하면 산소 분위기에서 촉매를 처리한 경우에서처럼 약 335 °C에서 수소의 소모가 일어

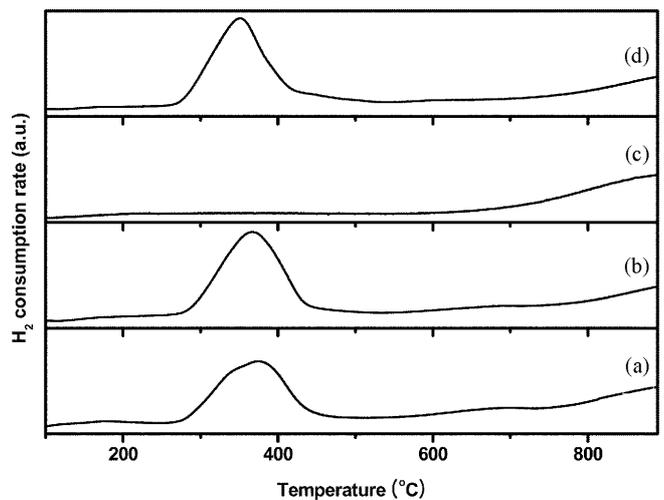


Fig. 12. TPR patterns of Pd-Rh/ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ catalyst (a) after O₂ pre-treatment, (b) after O₂ pre-treatment followed by activation in N₂O at 500 °C for 4 hr, (c) after H₂ pre-treatment, (d) after H₂ pre-treatment followed by activation in N₂O at 500 °C for 4 hr.

났다(Fig. 11(d) 참고). 이는 환원된 촉매 표면에서 N_2O 가 흡착/전환되면서 촉매 표면이 산화되는 것으로 판단된다.

Pd-Rh/ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매에 대한 TPR 패턴을 Fig. 12에 나타내었다. 촉매를 산소 분위기에서 처리한 경우 Fig. 12(a)에 나타나듯이 약 375 °C에서 주된 피크가 존재하며, 345 °C 부근에서 shoulder 형태의 피크가 관찰되었다. 이는 산화 분위기에서 촉매를 처리한 경우 촉매의 표면이 두 가지 종류의 산화 형태로 존재하는 것으로 사료된다. Fig. 11(a)와 비교하면, 345 °C 부근에서의 피크는 ZrO₂의 표면에 의한 것으로 보이며, 375 °C 부근의 피크는 CeO₂의 표면에 의한 것으로 사료된다. 산소 분위기에서 처리한 다음 N_2O 로 처리한 경우, Fig. 12(b)에 나타난 것처럼 약 365 °C에서 하나의 주된 피크가 나타났으며, Fig. 11(b)의 결과에서 보다 낮은 온도에서 수소가 소모되었다. 따라서 N_2O 와 산화된 촉매 표면으로부터 생성된 촉매 표면은 Pd-Rh/BaO-ZrO₂-Al₂O₃ 촉매의 경우와는 달리 비교적 낮은 온도에서 환원되는 것으로 사료된다. 수소 분위기에서 촉매 표면을 환원 처리한 다음(Fig. 12(c) 참고), N_2O 로 처리한 경우에는 350 °C 부근에서 주로 환원 반응이 일어나는 것으로 나타났다(Fig. 12(d) 참고). 이는 Fig. 11(d)에서 나타난 피크의 온도보다 약 15 °C 정도 높은 것으로, Fig. 12(d)에서 형성된 촉매 표면보다 높은 온도에서 환원되는 것으로 나타났다.

4. 결 론

Pd-Rh/BaO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매에서 NO와 N_2O 를 동시에 저감하기 위하여 수소 또는 일산화탄소 환원제를 사용하였다. 수소를 환원제로 사용하였을 때, 산소 부재시 NO와 N_2O 의 50% 이상이 200 °C 미만에서 전환되었으며, 400 °C 이상에서는 모두 90% 이상의 전환율을 나타내었다. 여기에 산소의 농도를 점차 증가시킴에 따라 N_2O 의 전환율이 NO의 전환율에 비해 급격히 감소하는 것으로 나타났다. 한편, 일산화탄소 환원제의 사용 경우에는 산소 부재시 NO와 N_2O 가 각각 200 °C와 300 °C 이상의 온도에서 전환되기 시작하였으며, 400 °C 이상의 온도에서는 약 90%의 NO와 80%의 N_2O 가 전환되는 것으로 나타났다. 이때, 산소의 농도를 증가시키면, NO와 N_2O 모두 전환율이 크게 감소하는 것으로 나타났다. 또한 Pd-Rh/BaO-ZrO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매와 Pd-Rh/ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 허니컴 촉매에 대해 전처리 분위기에 의한 영향을 조사한 결과, 수소 분위기에서 전처리된 촉매가 산소 분위기에서 전처리된 촉매에 비해 상대적으로 저온에서 활성을 갖는 것으로 나타났다. 따라서, 본 연구에서 사용된 촉매에 대해 저온에서 NO와 N_2O 를 동시에 저감하기 위해서는 촉매를 수소 분위기에서 전처리하고 일산화탄소보다는 수소 환원제를 사용할 것이 제안된다.

참고문헌

1. Cho, S. S., Choo, S. T., Seo, M. H. and Kim, J. M., "Simultaneous Removal System for Nitrogen Oxides (NOx, N_2O) Using Natural Zeolite Honeycomb Catalysts," Korean Society of Envi-

ronmental Engineers 2006 Conference, 884-885(2006).

2. Lee, H.-J., Chang, K.-S., Park, Y.-S. and Woo, J.-W., "Simultaneous Decomposition of NOx and N_2O over Mixed Metal Oxide catalysts," *Applied Chemistry*, **10**(1), 244-247(2006).

3. Coq, B., Mauvezin, M., Delahay, G., Butet, J.-B. and Kieger, S., "The Simultaneous Catalytic Reduction of NO and N_2O by NH_3 Using an Fe-zeolite-beta Catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, **27**, 193-198(2000).

4. Bosch, H. and Janssen, F., "Formation and Control of Nitrogen Oxides," *Catalysis Today*, **2**, 369-532(1988).

5. Forzatti, P. and Lietti, L., "Recent Advances in de-NOxing Catalysis for Stationary Applications," *Heterogeneous Chemistry Reviews*, **3**(1), 33-51(1996).

6. Long, R. Q. and Yang, R. T., "Superior Fe-ZSM-5 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia," *Journal of the American Chemical Society*, **121**(23), 5595-5596(1999).

7. Pieterse, J. A. Z. and Booneveld, S., "Catalytic Reduction of NOx with $H_2/CO/CH_4$ over Pd/MOR Catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, **73**, 327-335(2007).

8. Qi, G., Yang, R.T. and Rinaldi, F., "Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Hydrogen Over Pd-based Catalysts," *Journal of Catalysis*, **237**, 381-392(2006).

9. Costa, C. N. and Efstathiou, A. M., "Low-temperature H_2 -SCR of NO on a Novel Pt/MgO-CeO₂ Catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, **72**, 240-252(2007).

10. Nanba, T., Kohno, C., Masukawa, S., Uchisawa, J., Nakayama, N. and Obuchi, A., "Improvements in the N_2 Selectivity of Pt Catalysts in the NO- H_2 -O₂ Reaction at Low Temperatures," *Applied Catalysis B: Environmental*, **46**, 353-364(2003).

11. Yokota, K., Fukui, M. and Tanaka, T., "Catalytic Removal of Nitric Oxide with Hydrogen and Carbon Monoxide in the Presence of Excess Oxygen," *Applied Surface Science*, **121/122**, 273-277(1997).

12. Kogel, M., Monnig, R., Schwioger, W., Tissler, A. and Turek, T., "Simultaneous Catalytic Removal of NO and N_2O using Fe-MFI," *Journal of Catalysis*, **182**(2), 470-478(1999).

13. Perez-Ramirez, J. and Kapteijn, F., "Effect of NO on the SCR of N_2O with Propane over Fe-zeolites," *Applied Catalysis B: Environmental*, **47**, 177-187(2004).

14. Guzman-Vargas, A., Delahay, G. and Coq, B., "Catalytic Decomposition of N_2O and Catalytic Reduction of N_2O and $N_2O + NO$ by NH_3 in the Presence of O₂ over Fe-zeolite," *Applied Catalysis B: Environmental*, **42**, 369-379(2003).

15. Macleod, N. and Lambert, R. M., "Lean NOx Reduction with CO+ H_2 Mixtures over Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ Catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, **35**, 269-279(2002).

16. Holles, J. H., Switzer, M. A. and Davis, R. J., "Influence of Ceria and Lanthana Promoters on the Kinetics of NO and N_2O Reduction by CO over Alumina-Supported Palladium and Rhodium," *Journal of Catalysis*, **190**, 247-260(2000).

17. Wen, B., "NO Reduction with H_2 in the Presence of Excess O₂ over Pd/MFI Catalyst," *Fuel*, **81**, 1841-1846(2002).