

Mn-V₂O₅/TiO₂ 촉매의 NH₃에 의한 NO의 저온 선택적 촉매 환원

최 상 기 · 최 성 우*
일본산업기술총합연구소 환경관리팀, *계명대학교 환경과학과
(2005년 6월 23일 접수; 2006년 3월 20일 채택)

Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Mn-V₂O₅/TiO₂

Sang-Ki Choi and Sung-Woo Choi*

Institute for Environmental Management Technology, National Institute of Advanced Industrial Science & Technology, Ibaraki 305-8569, Japan

**Department of Environmental Science & Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Manuscript received 23 June, 2005; accepted 20 March, 2006)*

A (5 wt.%)Mn-(1 wt.%)V₂O₅/TiO₂ catalyst were prepared by co-precipitation method and used for low-temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with ammonia in the presence of oxygen. The properties of the catalysts were studied by X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR) and scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS).

The experimental results showed that (5 wt.%)Mn-(1 wt.%)V₂O₅/TiO₂ catalyst yielded 81% NO conversion at temperature as low as 150°C and a space velocity of 2,400 h⁻¹. Crystalline phase of Mn₂O₃ was present at ≥ 15% Mn on V₂O₅/TiO₂. XRD confirmed the presence of manganese oxide (Mn₂O₃) at 2θ=32.978°(222). The XRD patterns presented of (5 wt.%)Mn-(1 wt.%)V₂O₅/TiO₂ did not show intense or sharp peaks for manganese oxides and vanadia oxides. The TPR profiles of (5 wt.%)Mn-(1 wt.%)V₂O₅/TiO₂ catalyst showed main reduction peak of a maximum at 595°C.

Key Words : NO_x, Low-temperature SCR, Manganese oxide, Mn-V₂O₅/TiO₂

1. 서 론

선택적 촉매환원(selective catalytic reduction; SCR) 공정은 촉매를 사용하여 질소산화물을 제거하는 기술로서 가장 발전되어 있고 아주 널리 사용되고 있다¹⁾.

SCR 촉매 개발연구는 귀금속계, 금속 산화물계 그리고 제올라이트계에 대한 연구로 크게 구분될 수 있으며, 이들 촉매에서 요구되는 물성은 배기가스의 특성이 우선적으로 고려되어 적용되어져 왔다. 특히, 이들 촉매와 함께 사용되는 환원제 역시 처리가스의 조건에 따라 NH₃²⁾, urea³⁾, hydrocarbons⁴⁾, CO⁵⁾, H₂⁶⁾ 등이 널리 사용된다.

SCR 기술과 관련하여 일반적으로 가장 잘 알려진 V₂O₅/TiO₂ 촉매는 이미 1970년대에 일본에서 개발되어 세계적으로 가장 널리 사용되는 촉매이다. 일반적으로 V₂O₅/TiO₂ 촉매계는 NH₃를 환원제로 사용하여 고정원에서 발생하는 NO 제거에 높은 활성을 보여주며, 특히 SO₂에 대한 내구성이 다른 촉매들에 비해 우수한 것으로 확인되었다⁷⁾. 상용 V₂O₅/TiO₂계 촉매의 성분구성은 대부분의 경우 V₂O₅, TiO₂ 외에 공정조건에 따라서 WO₃⁸⁾, MoO₃⁹⁾, SiO₂¹⁰⁾ 등이 첨가되거나 sulfate 된다. 배기가스의 조건에 따라서 선정되며 첨가되는 조촉매는 V₂O₅보다 많은 양이 담지되어 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 부가적인 성능향상에 중요한 역할을 한다.

Vanadium을 기초로 한 촉매가 높은 활성과 SO₂에 대한 내구성이 있다 할지라도 몇 가지의 단점들이 있다. 300~400°C의 좁은 유효온도범위 내에서 활성이 있으며, 이 온도 범위에서 SCR 공정을 운영

Corresponding Author : Sung-Woo Choi, Department of Environmental Science & Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
Phone: +82-53-580-5245
E-mail: swchoi@kmu.ac.kr

하는 것은 촉매표면에 NH_4HSO_4 와 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ 과 같은 ammonium sulfate 염의 침착으로부터 공극막힘 현상이 일어나지 않도록 하기 위해서이다¹¹⁾. 따라서 배가스의 재가열을 피하기 위해 탈황장치와 전기집진기 전에 SCR 공정이 위치해야 한다¹²⁾. 이러한 이유 때문에 저온 SCR에서 높은 활성을 가지는 촉매 개발에 대해 관심이 집중되고 있다. 저온 SCR 촉매가 150~160°C 온도에서 운영이 된다면 탈황장치와 전기집진기 다음에 위치할 수 있어 SCR의 경제성을 개선할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 막대한 동력비 및 촉매피독의 문제점을 해결하기 위해서는 200°C 이하의 저온영역에서 질소산화물 제거에 활성을 보이는 촉매 개발이 요구되어 SCR 공정에 사용되는 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ monolithic 촉매에 Mn계 산화물을 첨가하여 탈질 효율 특성을 평가하였다.

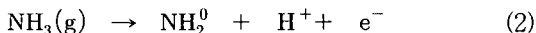
2. 이론적 배경

2.1. 산소 존재하의 SCR DeNO_x 반응메카니즘

산소가 존재할 경우에 적용되는 제안된 메카니즘¹³⁾은 다음과 같다. 전자의 소모로 환원된 표면에서 NO의 초기 전기적 이온흡착이 발생한다.



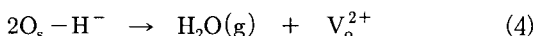
양성자와 전자의 방출에 따른 산점에서 NH_3 의 화학흡착 후 해리반응은 식 (2)와 같다.



식(3)과 같이 표면 음이온 O_s^{2-} 과 H^+ 이온이 수산기 그룹을 형성한다.



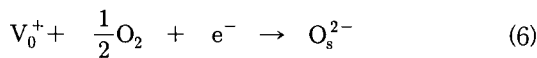
수증기와 비어있는 음이온 공간의 형성으로 표면의 수산기가 식 (4)처럼 떨어져 나간다.



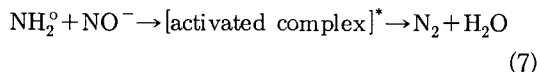
식 (5)와 같이 열역학적으로 안정한 V_0^+ 를 형성하기 위해 비어있는 음이온 공간에 의해 한 개의 전자를 가지게 된다.



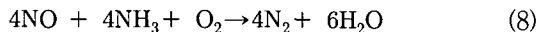
기체상의 산소에 의해 V_0^+ 를 식(6)과 같이 채우게 된다.



최종적으로 NH_2^0 와 NO는 활성 복합물 형성을 통해 질소와 수증기를 형성한다.



따라서 화학양론적인 반응식은 식 (8)과 같이 정리될 수 있다.



V_2O_5 촉매에서 NO와 NH_3 가 반응하여 N_2 와 H_2O 로 환원하는 반응의 개략도¹⁴⁾를 Fig. 1에 나타내었다.

TiO_2 지지체 위에 담지되어 있는 vanadium 산화물의 구조적 모델을 Fig. 2에 나타내었다⁸⁾. TiO_2 표면에서의 Ti-OH 종 형성은 주로 공기 중에 포함되어 있는 수증기에 기인한다. Vanadium 산화물의 담지량이 낮을 경우에 Fig. 2 (a)와 같이 단일 vanadyl 종인 $(\text{Ti}-\text{O})_3\text{V}=\text{O}$ 가 SO_4^{2-} 가 없는 TiO_2 표면상의 vanadia 형태로 존재한다.

촉매 표면적의 감소 혹은 촉매표면에 SO_4^{2-} 가 첨가됨에 의해 TiO_2 표면에 vanadia의 담지량이 증가함에 따라 중합된 vanadate는 Fig. 2 (b)처럼 인접한 수산기를 점유한 vanadia 종끼리 중합체를 형성한다. 담지된 vanadia의 양이 높을 경우 V-O-V 가 교결합을 통한 중합체 vanadate 종은 단일 vanadyl 종인 $(\text{Ti}-\text{O})_3\text{V}=\text{O}$ 의 V-O-Ti 결합을 파괴하면서 이루어진다. Vanadia의 중합체 구조는 촉매표면의 Ti-OH 그룹과의 결합에 의해 형성된다. Ti-OH

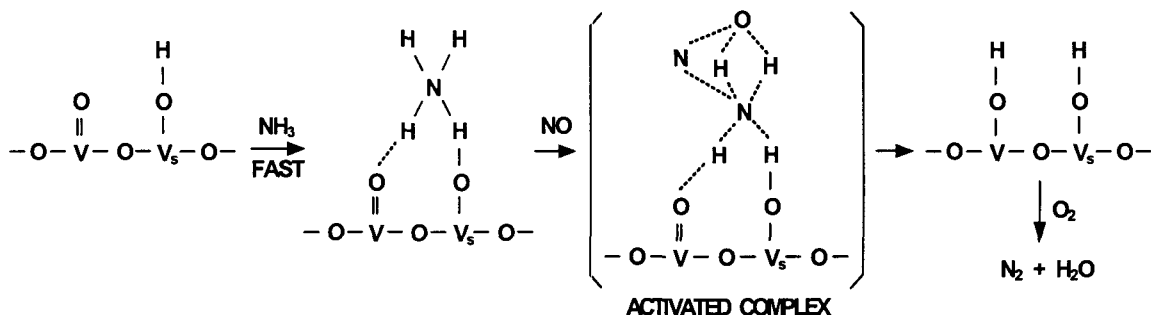


Fig. 1. Mechanism of the NO-NH₃ reaction on vanadium oxide catalysts in the presence of oxygen.

그림은 TiO₂ 표면에 vanadia의 중합체 구조를 안정적으로 형성할 수 있도록 결합할 수 있는 위치를 제공한다. Fig. 2 (c)는 촉매표면에서 NH₃에 의한 NO 환원반응에 촉매활성을 나타내지 않는 V₂O₅ 결정화된 입자의 형태를 보여주고 있다.

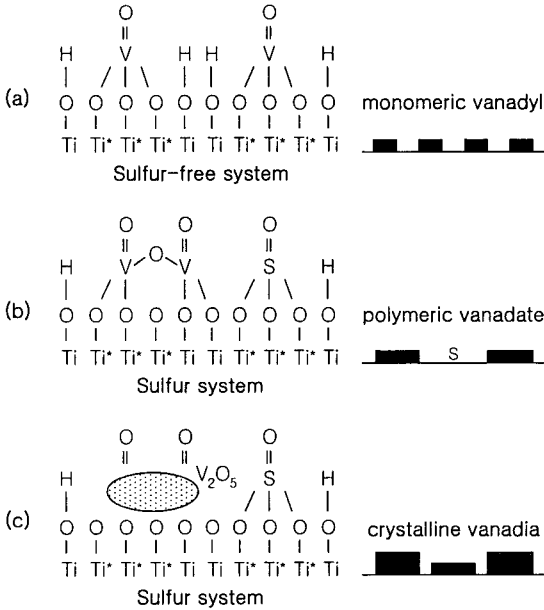


Fig. 2. A schematic of the transformation of V₂O₅ on titania: (a) low loading V₂O₅ supported on sulfur-free TiO₂; (b) low loading V₂O₅ supported on sulfated TiO₂ and (c) high loading V₂O₅ supported on sulfated TiO₂ (Ti*, basic site; Ti, neutral site).

3. 연구방법

3.1. 촉매제조

V₂O₅ 촉매는 anatase TiO₂를 지지체(cell density : 36 CPI)로 하여 NH₄VO₃(99%, Aldrich)을 사용하여 함침법으로 제조하였다. 110°C에서 10~12 h 동안 건조한 후 회화로서에서 500°C, 5 h 동안 소성시켰다. V₂O₅의 촉매함량은 1~10 wt.% 범위로 하였으며, 저온촉매는 미리 제조된 V₂O₅/TiO₂ monolithic 기준촉매에 Mn(NO₃)₂·3H₂O(99%, Junsei)를 5~15 wt.% 범위 내에서 각각 함침하여 제조하였다.

3.2. 촉매분석

촉매성분 분석은 SEM(scanning electron microscope, Jeol, JSM-5410)과 EDS (electron dispersive spectroscopy, Oxford, 6587-SP)를 사용하였고, 담체 및 촉매의 결정화합물 정성분석을 위해 X-ray diffractometer (MP-XRD, USA)를 사용하였다. 소성후의 담체 및 촉매에 대해 CuKα를 X-ray source로 사용하여 20°~ 80°범위에서 X-ray diffractometer로 X-ray power diffraction을 수행하였다.

촉매의 온도에 따른 환원특성을 분석하기 위하여 U-type 미분 반응기(AutoChem 2910, Micromeritics Co., USA) 안에 quartz wool로 촉매층을 고정시켜 촉매 0.1g을 충전시킨 후 H₂-승온환원실험(H₂-TPR)을 사용하였다. H₂-TPR은 600°C에서 30분 동안 1.98% O₂(He balance)로 흡착시킨 뒤, 이어서 상온(50°C)으로 냉각시킨 후 반응기 내에 남아있거나 촉매 층에 반데르발스 힘에 의해 물리적으로 흡착된 산소를 제거하기 위해 He으로 배기시켰으며, 50°C

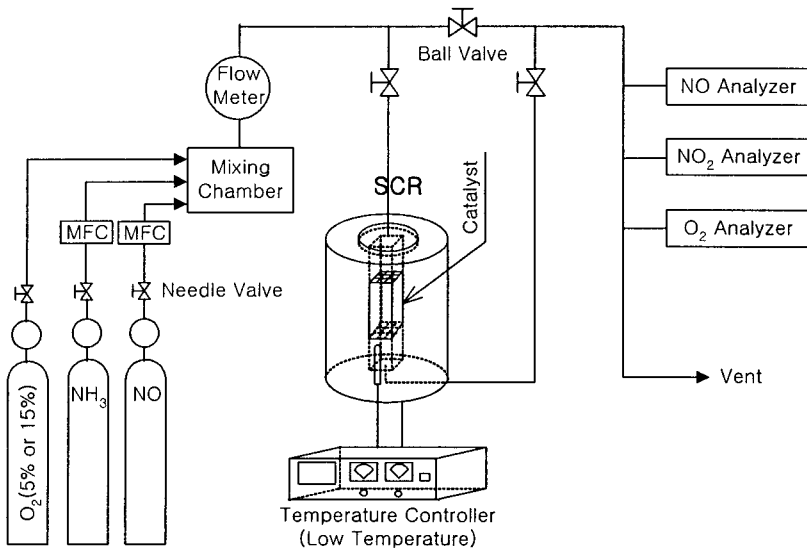


Fig. 3. A schematic diagram of SCR reactor.

에서 600℃까지 10℃/min의 승온 속도로 10% H₂/Ar 분위기에서 TPR 곡선을 얻었다.

3.3. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 SCR 반응기는 Fig. 3과 같이 구성하였다.

촉매종류에 따른 SCR 반응기의 NO_x 제거효율을 비교 평가하기 위해 모사가스는 N₂로 농도 조절한 15% O₂와 10% NO 및 81.5% NH₃를 사용하였으며, 모사가스는 Brooks 5850E series(Japan)의 MFC (mass flow controller)를 이용하여 조절하였으며, MFC는 GMC1000 flow & pressure controller에 의해 유량이 정량적으로 반응기에 주입되도록 하였다. 모사가스는 mixing chamber에서 완전 혼합 후 SCR 반응기에 유입되어 각각의 운전 특성을 살펴 보았으며, 반응기의 관은 스테인레스 재질을 사용하였다.

실험조건으로는 모사가스를 각 반응기로 1시간 동안 흘려보내 반응기를 안정화 시켰으며, NO_x의 초기 농도(NO_{x,i})는 500 ± 30 ppm 으로 일정하게 유지하였다. 또한, 환원제로 사용된 NH₃는 몰비 즉, NSR (normalized stoichiometric ratio, NH₃/NO_x)은 NO_x 농도 500 ppm을 기준으로 해서 1.0으로 하였다.

SCR은 저온반응기로 150~450℃의 온도(T_{INJ})범위에서 운전하였으며, 모사가스의 반응기내 체류시간은 유량 4 L/min일 때, 촉매 크기는 공간속도 (space velocity; SV)에 따라 2400 h⁻¹에서 NO_x 제거효율을 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 촉매의 DeNO_x 특성

촉매를 이용한 SCR 공정의 NO_x 제거특성을 평가하기 위해 NSR=1.0, SV=2400 h⁻¹ 및 15% O₂ 조건에서 온도변화에 따른 촉매별 제거효율 분석결과는 Fig. 4와 같다.

상업용 A와 B monolithic 촉매는 300℃ 이상에서는 95% 이상의 NO_x 제거효율을 나타내었다. 200℃의 반응온도에서 A와 B촉매의 효율이 각각 85%, 51%로 34%의 효율차이를 보이며, 250℃에서는 각각 96%, 87%로 9%의 효율차이를 보여 촉매종류에 따른 반응활성 온도범위가 차이가 있음을 확인하였다. 반면에 V₂O₅/TiO₂ monolithic 기준촉매에 Mn첨가한 저온촉매의 NO_x 제거효율은 최대 81%로 나타나 상업용 A와 B monolithic 촉매보다 최고 NO_x 제거효율 약 14% 정도 낮게 나타나지만 반응온도 범위가 상업용 촉매보다 약 100℃ 정도 감소된 140~160℃ 저온영역임을 확인할 수 있었다. 따라서 SCR 반응온도의 100℃ 감소에 따른 동력비의 절감,

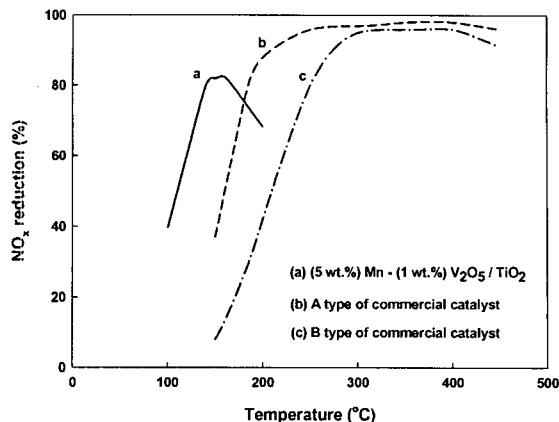
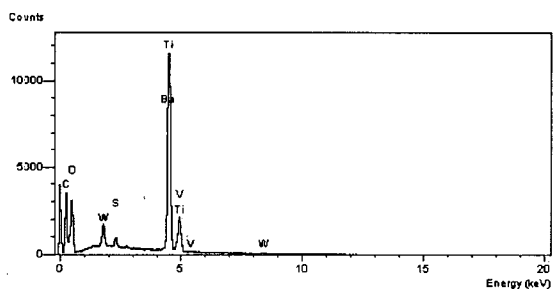


Fig. 4. NO_x reduction characteristics of catalysts as a function of temperature.

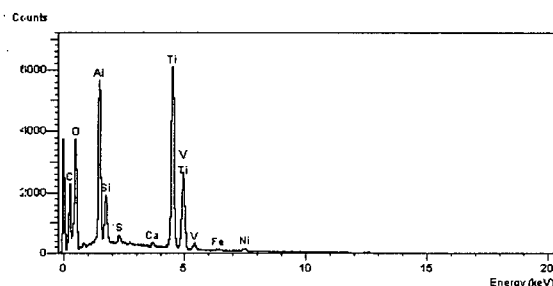
촉매수명연장, ammonium sulfate 염의 침착으로부터 공극막힘 현상 등 경제적·기술적인 문제점을 해결할 수 있을 것으로 사료된다.

4.2. 상업용 촉매의 SEM-EDS 분석

상업용 monolithic 촉매종류에 따른 성분분석을 하기 위해 SEM(scanning electron microscopy)-EDS (electron dispersive spectroscopy) 분석을 하였다. 분석결과 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. A촉매의 성분은 TiO₂, BaO, WO₃, V₂O₅, SO₄²⁻ 등의 스펙트럼이 나타났으며, B촉매는 TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, V₂O₅,



(a) A type of commercial catalyst



(b) B type of commercial catalyst

Fig. 5. Spectrum of SEM-EDS for commercial catalysts.

Table 1. Elemental analyses of commercial monolithic catalysts

Elements	Species of commercial monolithic catalyst	
	A type (wt.%)	B type (wt.%)
Al	-	35.60
Si	-	10.59
S	2.19	2.23
Ni	-	0.96
W	5.89	-
Ba	6.53	-
V	4.70	6.16
Ca	-	0.49
Ti	80.61	45.53

SO₄²⁻, Ni, Fe, Ca 등의 스펙트럼이 분석되어, A와 B 촉매는 NO_x 제거에 효율적인 V₂O₅가 함유된 촉매계열이라는 것을 확인하였다.

상업용 monolithic 촉매종류에 따른 SEM-EDS 분석결과를 Table 1에 나타내었다. Fig. 5의 결과에서도 나타났듯이 NO_x 제거율이 우수하고 온도범위가 넓은 A촉매의 경우 지지체로 사용된 TiO₂의 함량이 80.61 wt.%이며 NO_x 제거활성을 나타내는 V₂O₅ 성분이 4.7 wt.% 포함되어 있었으며, 촉매의 활성과 내구성을 향상시키기 위해 함유된 BaO, WO₃, SO₄²⁻ 성분이 각각 6.53 wt.%, 5.89 wt.%, 2.19 wt.%이었다. 효율적인 NO_x 제거 온도범위가 A촉매보다는 좁지만 300°C 이상에서 95% 이상의 NO_x 제거효율을 나타낸 B촉매는 지지체로 사용된 TiO₂, Al₂O₃, SiO₂의 성분이 각각 45.53 wt.%, 35.60 wt.%, 10.59 wt.% 함유되어 있었으며, 6.16 wt.% V₂O₅, 2.23 wt.% SO₄²⁻가 포함되어 있었다.

4.3. XRD 분석

저온촉매와 비교하기 위해 SCR 시스템에 사용한 monolithic 상용촉매의 XRD pattern을 Fig. 6에서 살펴보았다. A와 B의 두 가지 monolithic 상업용 촉매 모두 촉매 담체로서 anatase TiO₂를 사용한 것을 확인할 수 있었으며, rutile TiO₂의 XRD 피크형태는 나타나지 않았다. B촉매보다 유효온도범위가 넓고 효율이 좋은 A촉매에서 barium sulfate(BaSO₄)의 XRD 특성피크를 2θ=23.553°(201), 26.838°(102), 28.739°(211), 32.804°(020)에서 확인할 수 있었는데, 이것은 촉매피독에 대한 내구성을 가지기 위해 sulfated TiO₂ 상용촉매에서 사용하기 때문이다.

저온 SCR 시스템에 적용될 V₂O₅/TiO₂ monolithic 기준촉매 결정구조를 파악하기 위하여 Fig. 7처럼 XRD pattern을 분석하였다. Anatase TiO₂ 담체에

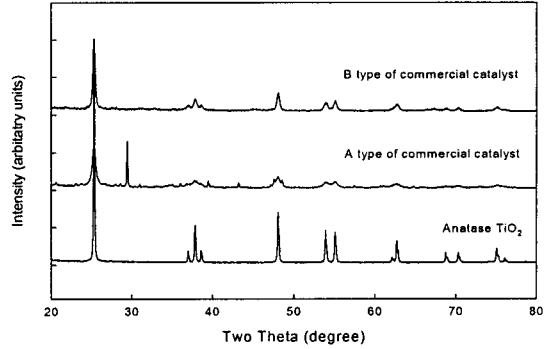


Fig. 6. XRD patterns of commercial catalysts.

1 wt.% V₂O₅가 담지된 경우에는 V₂O₅에 의한 피크가 나타나지 않는데 이는 V₂O₅가 아주 고르게 분산되어 있음을 뜻한다. 그러나 V₂O₅ 함량을 10 wt.%로 증가할 경우 2θ=21.787°(110), 25.637°(210), 26.221°(101), 31.138°(400), 32.470°(011), 33.419°(111), 34.406°(301)에서 결정화된 V₂O₅ 피크를 확인할 수 있었다. 이것은 담체의 단일층 형성에 필요한 것 이상의 초과된 V₂O₅의 함량이 존재할 때 결정화된 V₂O₅가 나타난다는 Reddy 등¹⁵의 연구와 일치하였으며, 2θ=15°~32°범위에서 V₂O₅ 결정함량을 의미하는 피크를 확인한 Serwicka¹⁶의 연구와도 유사하다.

V₂O₅/TiO₂ 기준촉매에 다가의 금속산화물인 Mn을 담지하여 XRD pattern을 Fig. 8에서 살펴보았다. Mn의 담지율이 낮은 경우에는 XRD 피크가 나타나지 않아 V₂O₅/TiO₂ monolithic 촉매표면에 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 Mn의 담지량을 15 wt.%로 증가함에 따라 V₂O₅/TiO₂ monolithic 촉매에서 Mn의 결정구조를 확인할 수 있었으며, 2θ=32.978°(222)에서 manganese oxide

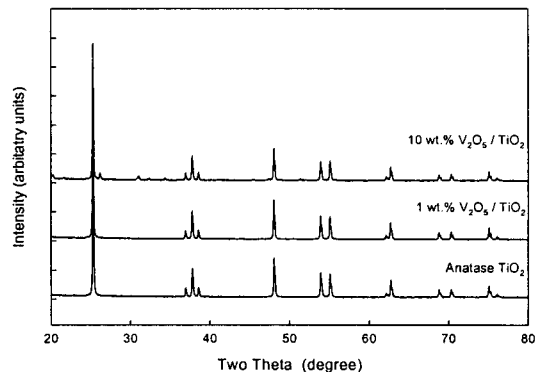


Fig. 7. XRD patterns of V₂O₅/TiO₂ catalysts.

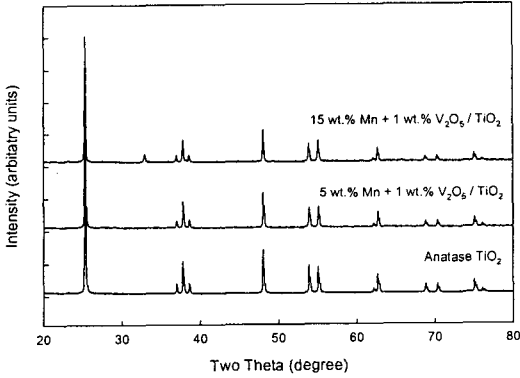


Fig. 8. XRD patterns of Mn-V₂O₅/TiO₂ catalysts.

(Mn₂O₃)의 XRD 피크가 나타났다.

4.4. TPR 분석

TiO₂ 표면의 V₂O₅의 산화환원력을 위해 첨가되는 V₂O₅, Mn₂O₃, WO₃ 및 BaO를 확인하기 위해 Fig. 9에 나타난 것과 같이 TPR 분석을 하였다.

상업용 monolithic 촉매 A의 경우 280°C에서 환원이 일어나기 시작하여 540°C에서 주요한 환원피크가 나타났으며, 상업용 monolithic 촉매 B는 465°C에서 환원피크가 나타나며 284°C에서 환원이 시작되었다. A와 B 상업용 monolithic 촉매 모두 주요한 환원피크가 300~600°C 범위에서 관찰되었으며, A촉매의 경우 520~600°C 온도범위에서 V⁵⁺가 V³⁺로 환원되는 것에 의해 소모되는 H₂의 영향으로 나타나는 주요한 환원 피크를 확인한 후 등⁸⁾의 연구와 유사한 경향을 보여주고 있다.

Fig. 10에서 V₂O₅/TiO₂ monolithic 기준촉매와 Mn이 첨가된 저온촉매의 TPR 특성을 분석하였다. (1 wt.%) V₂O₅/TiO₂ monolithic 기준촉매는 570°C와 657°C에서 두 개의 환원피크를 나타내었으며, 이

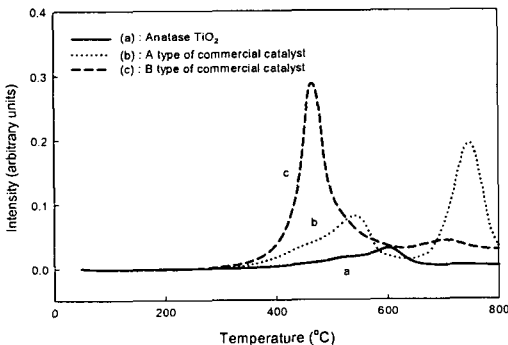


Fig. 9. Hydrogen consumption TPR measurements for the commercial catalysts.

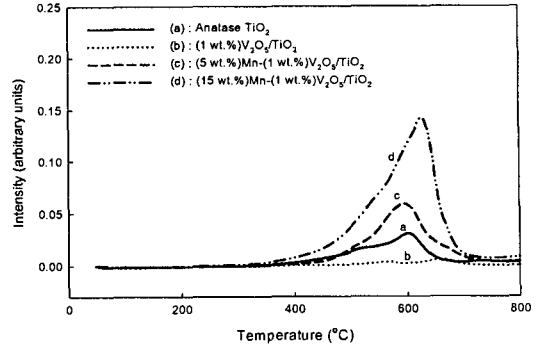


Fig. 10. Hydrogen consumption TPR measurements for V₂O₅/TiO₂ catalysts and Mn-V₂O₅/TiO₂ catalysts.

는 Sorrentino 등¹⁰⁾이 V₂O₅^{imp}/TiO₂ 촉매에서 568°C에서 환원피크를 확인한 것과 일치하였다. 또한, Arena 등¹⁷⁾이 연구한 V₂O₅/TiO₂ (VZ-5) 촉매에서 479°C, 620°C 환원피크를 확인한 것과 Nalbandian과 Lemonidou¹⁸⁾이 V₂O₅/TiO₂ 촉매인 NTiV5, NTiV2.5 각각의 촉매에서 547°C, 531°C의 환원피크를 보고한 것과 유사하였다.

기준촉매에 Mn을 5 wt.% 첨가한 경우 595°C에서 하나의 주요한 환원피크가 나타났으나 기준촉매의 570°C와 657°C의 환원피크를 포함하고 있었다. Mn의 함량을 15 wt.%로 증가함에 따라 최대환원피크의 온도가 595°C에서 626°C로 상승하였으며 환원이 진행된 온도범위는 193~700°C로 나타났다. Peña 등¹⁹⁾은 MnO_x/TiO₂ 촉매를 500°C에서 소성한 20 wt.% Mn 함량 촉매의 TPR 특성이 본 연구와 유사하였다.

5. 결 론

SCR 공정의 저온영역에서 질소산화물 제거를 위해 Mn-V₂O₅/TiO₂ monolithic 촉매의 탈질 효율 특성은 다음과 같다.

1) 상업용 monolithic 촉매와 Mn 첨가된 monolithic 저온촉매의 최고 NO_x 제거효율은 (5 wt.%) Mn-(1 wt.%)V₂O₅/TiO₂ monolithic 촉매가 약 14% 정도 감소된 약 81%로 나타났지만 반응온도 범위가 상업용 monolithic 촉매보다 약 100°C 정도 감소한 150°C의 저온영역임을 보여주었다.

2) 상업용 monolithic 촉매들을 SEM-EDS 분석한 결과 NO_x 제거율이 우수하고 온도범위가 넓은 A 촉매의 경우 80.61 wt.% TiO₂, 4.7 wt.% V₂O₅, 6.53 wt.% BaO, 5.89 wt.% WO₃, 2.19 wt.% SO₄²⁻ 함량으로 성분이 구성되어 있었다. B 촉매는 TiO₂, Al₂O₃, SiO₂의 성분이 각각 45.53 wt.%, 35.60 wt.%,

10.59 wt.% 함유되어 있었으며, 6.16 wt.% V₂O₅, 2.23 wt.% SO₄²⁻가 포함되어 있었다.

3) V₂O₅/TiO₂ monolithic 기준촉매에 다가의 금속 산화물인 Mn을 담지하여 XRD pattern을 살펴본 결과 Mn의 담지율이 낮을 경우에는 XRD 피크가 나타나지 않아 촉매표면에 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있었으며, 15 wt.%의 Mn을 담지했을 경우 V₂O₅/TiO₂ 촉매에 Mn 결정구조가 2θ=32.978° (222)에서 Manganese oxide(Mn₂O₃)의 XRD 피크가 나타났다.

4) (1 wt.%)V₂O₅/TiO₂ monolithic 기준촉매는 570°C와 657°C에서 두 개의 환원피크를 나타내었으며, Mn을 5 wt.% 첨가한 경우 595°C에서 하나의 주요한 환원피크가 나타났으나 monolithic 기준촉매의 570°C와 657°C의 환원피크를 포함하고 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RT104-03-02) 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- 1) Bosch, H. and F. Janssen, 1988, Catalytic Reduction of nitrogen oxides. A review on the fundamentals and technology, *Catalysis Today*, 369-532.
- 2) Lee, I. Y., D. W. Kim, J. B. Lee and K. O. Yoo, 2002, A practical scale evaluation of sulfated V₂O₅/TiO₂ catalyst from metatitanic acid for selective catalytic reduction of NO by NH₃, *Chemical Engineering Journal*, 90, 267-272.
- 3) Xu, L. F. W. M. Robert and H. H. Robert, 2002, NO_x self-inhibition in selective catalytic reduction with urea(ammonia) over a Cu-zeolite catalyst in diesel exhaust, *Applied Catalysis B*, 39, 51-63.
- 4) Ferraris, G., G. Fierro, M. L. Jacono, M. Inversi and R. Dragone, 2003, Catalytic activity of copper-zinc manganites for the reduction of NO and N₂O by hydrocarbons, *Applied Catalysis B: Environmental*, 45, 91-101.
- 5) Wang, A., L. Ma, Y. Cong, T. Zhang and D. Liang, 2003, Unique properties of Ir/ZSM-5 catalyst for NO reduction with CO in the presence of excess oxygen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, 319-329.
- 6) Burch, R. and M. D. Coleman, 2002, An Investigation of Promoter Effect in the

- Reduction of NO by H₂ under Lean-Burn Conditions, *Journal of Catalysis*, 208, 435-447.
- 7) Chen, J. P. and R. T. Yang, 1992, Role of WO₃ in mixed V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia, *Applied Catalysis A: General*, 80, 135-148.
- 8) Choo, S. T., S. D. Yim, I. S. Nam, S. W. Ham and J. B. Lee, 2003, Effect of promoters including WO₃ and BaO on the activity and durability of V₂O₅/sulfated TiO₂ catalyst for NO reduction by NH₃, *Applied Catalysis B: Environmental*, 44, 237-252.
- 9) Lietti, L., I. Nova, G. Ramis, L. Dall'Acqua, G. Busca, E. Giamello, P. Forzatti and F. Bregani, 1999, Characterization and Reactivity of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ De-NO_x SCR Catalysts, *Journal of Catalysis*, 187, 419-435.
- 10) Sorrentino, A., S. Rega, D. Sannino, A. Magliano, P. Ciambelli and E. Santacesaria, 2001, Performances of V₂O₅-based catalysts obtained by grafting vanadyl tri-isopropoxide on TiO₂-SiO₂ in SCR, *Applied Catalysis A: General*, 209, 45-57.
- 11) 정순관, 2000, 망간계 금속산화물을 이용한 선택적촉매환원 탈질 반응 특성, 박사학위논문, 고려대학교, 19-22.
- 12) Bosch, H. and F. Janssen, 1988, Formation and Control of Nitrogen Oxides, *Catalysis Today*, 2(4), 369-379.
- 13) Herrmann, J. M. and J. Disdier, 2000, Electrical properties of V₂O₅-WO₃/TiO₂ EUROCAT catalysts evidence for redox process in selective catalytic reduction (SCR) deNO_x reaction, *Catalysis Today*, 56, 389-401.
- 14) Busca, G., L. Lietti, G. Ramis and F. Berti, 1988, Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 18, 1-36.
- 15) Reddy, B. M., I. Ganesh and B. Chowdhury, 1999, Design of stable and reactive vanadium oxide catalysts supported on binary oxides, *Catalysis Today*, 49, 115-121.
- 16) Serwicka, E. M., 2000, Surface area and porosity, X-ray diffraction and chemical analyses, *Catalysis Today*, 56, 335-346.
- 17) Arena, F., F. Frusteri and A. Parmaliana,

- 1999, Structure and Dispersion of Supported-Vanadia Catalysts: Influence of the Oxide Carrier, *Applied Catalysis A: General*, 176, 189-199.
- 18) Nalbandian, L. and A. A. Lemonidou, 2004, Thermal Decomposition of Precursors and Physicochemical Characteristics of Titania Supported Vanadia Catalysts, *Thermochimica Acta*, 419, 149-159.
- 19) Peña, D. A., B. S. Uphade and P. G. Smirniotis, 2004, TiO₂-Supported Metal Oxide Catalysts for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃, *Journal of Catalysis*, 221, 421-431.