

기상 고온 합성 V₂O₅/TiO₂ 촉매에 의한 1,2-Dichlorobenzene 제거 특성

진성민^{*,**} · 정종수^{**} · 이재현^{***}

^{*}한국과학기술연구원 환경공정연구부, ^{**}한양대학교 대학원 기계공학과

^{***}한양대학교 공과대학 기계공학부

(2008년 9월 26일 접수; 2008년 10월 20일 수정; 2008년 11월 17일 채택)

Catalytic Conversion of 1,2-Dichlorobenzene Using V₂O₅/TiO₂ Catalysts by a Thermal Decomposition Process

Sungmin Chin^{*,**}, Jongsoo Jurng^{**} and Jae-Heon Lee^{***}

^{*}Environment & Process Technology Division, KIST, Hawolgok 136-791, Korea

^{**}Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^{***}Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Manuscript received 26 September, 2008; revised 20 October, 2008; accepted 17 November, 2008)

Abstract

This study examined the catalytic destruction of 1,2-dichlorobenzene on V₂O₅/TiO₂ nanoparticles. The V₂O₅/TiO₂ nanoparticles were synthesized by the thermal decomposition of vanadium oxytriopoxide and titanium. The effects of the synthesis conditions, such as the synthesis temperature and precursor heating temperature, were investigated. The specific surface areas of V₂O₅/TiO₂ nanoparticles increased with increasing synthesis temperature and decreasing precursor heating temperature. In addition, the removal efficiency of 1,2-dichlorobenzene was promoted by a decrease in heating temperature. However, the removal efficiency of 1, 2-dichlorobenzene was decreased by an anatase to rutile phase transformation at temperatures 1,300°C.

Key Words : Thermal decomposition, Dichlorobenzene, Titanium, Vanadium

1. 서 론

연소화 유기 화합물 중에서도 다이옥신은 인체에 미치는 유해성의 정도가 가장 심각하며, 도시쓰레기와 산업폐기물 소각로 등의 소각 및 연소 공정 등이 주된 생성원으로 알려져 있다^{1~3)}. 소각로는 비교적 고온(850°C)에서 작동되지만 폐열 보일러에서 배

출되는 배기 가스 온도는 약 250°C-450°C로 다이옥신 신류 등이 재합성되는 작동 온도이다³⁾. 반면 소각로에는 분진, NO_x 등을 제거할 목적으로 전기집진기나 SCR(Selective Catalytic Reduction) 등의 후단 설비가 장착되어 있고 다이옥신 제거에도 어느 정도 효과가 있다는 여러 가지 연구가 있다^{3~7)}.

SCR에 사용되는 V₂O₅/TiO₂ 촉매는 일반적으로 함침법 또는 공침법과 같은 습식(wet-made) 합성법에 의해 제조되며, 성형된 티타니아 펠렛이나 분말

에 바나듐 염 수용액을 함침하고 건조 소성하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다⁸⁾. 그러나, 기존의 습식 합성법은 낮은 비표면적과 티타니아의 아나타제(anatase)에서 낮은 열적 안정성으로 인해 높은 소성 온도가 필요하고 촉매 제조에 용해, 증발, 건조, 분쇄, 소성과 같은 여러 단계를 거치기 때문에 수일 이상의 장시간이 소요되는 단점이 있다. 또한, 졸-겔(sol-gel)법을 이용하여 만든 바나디아-티타니아 습윤젤을 이산화탄소를 이용하여 초임계 건조한 후 소성하여 바나디아-티타니아 에어로젤 촉매를 제조하는 방법도 연구⁹⁾되고 있다. 하지만, 이 역시 바나디아와 티타니아의 전구체를 이용하여 제조하는 과정 중에 젤의 숙성에 수일 이상의 제조단계가 필요하며, 마지막에 초임계 유체를 이용한 건조과정을 수행해야하기 때문에 생산소요시간 및 경제성 측면에서 실용화에 제약이 있으며 이러한 습식법과 솔-겔법의 단점을 극복하기 위한 방법으로 화염 합성에 의한 촉매 연구도 있다^{10,11)}.

SCR 기술은 일반적으로 V_2O_5/TiO_2 촉매를 사용하는데 $300^\circ C-400^\circ C$ 의 좁은 유효온도 범위 내에서 활성이 있으므로 소각 설비의 후단에서 배가스를 재가열해야 한다는 단점으로 소각 설비의 경제성을 악화시키는 가장 큰 원인 중 하나이다. 그러므로, 본 연구에서는 비교적 저온에서도 다이옥신류를 제거할 수 있는 V_2O_5/TiO_2 촉매를 합성하는 여러 가지 방법 중 기상 고온 합성 촉매와 A사의 SCR용 상용 촉매의 1,2-DCB 제거 특성을 비교 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 촉매 제조

본 연구에서는 V_2O_5/TiO_2 촉매를 제조하는 여러 가지 방법 중 기상 고온 합성법으로 촉매를 제조하였다. Fig. 1은 기상 고온 합성으로 V_2O_5/TiO_2 촉매를 합성하는 실험장치를 나타내는 그림이고 Table 1은 촉매 합성 조건을 나타내고 있다. V_2O_5 의 전구체로는 Vanadium oxytripropoxide($VO[OCH_2CH_2CH_2CH_3]_3$, Aldrich, >98%, b.p:82-83 $^\circ C$)를 사용하였고 TiO_2 의 전구체는 Titanium tetraisopropoxide($[(CH_3)_2CHO]_4Ti$, TTIP, Aldrich, >97%, b.p:175 $^\circ C$)를 사용하였다. 각각의 전구체는 95:5($TiO_2:V_2O_5$)의 중량비로 혼합하여 전구체를 증발 혹은 미립화시키는 역할을 하는 버

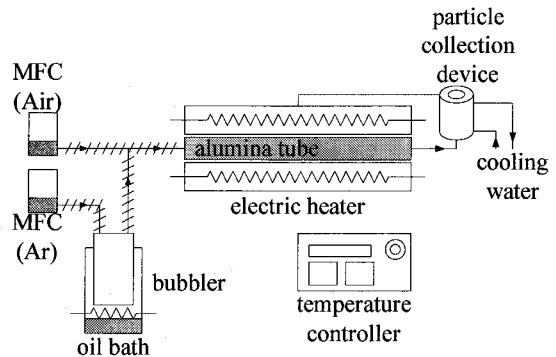


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup (catalyst synthesis).

Table 1. Experimental conditions

Contents	Precursor heating temperature ($^\circ C$)	Patalyst synthesis temperature($^\circ C$)
Exp. 01	95	900
Exp. 02	95	1,100
Exp. 03	95	1,300
Exp. 04	110	900
Exp. 05	110	1,100
Exp. 06	110	1,300

블러(Bubbler)에 충전하였으며 전구체 이송가스로는 아르곤(99.99%, 0.042 m^3/hr)을 사용하였다. 버블러는 오일 중탕기(oil bath)에서 온도가 조절되었으며 각 전구체의 비등점(boiling point)이 서로 다른 것을 고려하여 오일 중탕기 온도를 95 $^\circ C$ 와 110 $^\circ C$ 로 설정하였다. 버블러에서 미립화 혹은 증발된 전구체 가스는 공기(0.42 m^3/hr)와 합쳐져 전기로(electric heater)에 의해 촉매 합성온도가 조절되는 알루미나(Alumina, 0.8 m length; 0.01 m inner diameter) 관 내부를 통과한다. 기존의 연구들^{12,13)}에서는 합성된 촉매를 열 영동판(Thermophoretic plate)으로 채취하여 촉매 특성만을 평가하였지만 촉매의 성능까지 파악하기 위해서는 비교적 많은 양의 촉매가 필요하므로 Fig. 1과 같이 이중관형태의 수냉식 입자 포집기(Particle collection device)를 제작하여 입자를 포집하였다.

2.2. 촉매 특성 평가

V_2O_5/TiO_2 촉매는 담체(support material)로 사용되

는 TiO₂의 결정상에 따라 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 성능이 결정된다는 여러 연구^{14,15)}가 있으며 TiO₂의 결정상을 파악하기 위해 XRD(X-ray Diffraction, Rigaku Inc., DMAX-2500)를 이용하였다. 또한, 합성된 촉매의 비표면적(SSA; Specific Surface Area)은 BET 측정기(Micromeritics Tristar 3000)를 이용하여 측정하였으며 TEM(Transmitting Electron Microscope, Phillips Co., CM-30)으로 촉매의 결정 크기 및 상태를 파악하였다.

2.3. 촉매 성능 평가

Fig. 2는 1,2-DCB의 제거 특성을 파악하기 위한 실험 장치를 도식적으로 나타낸 그림이다. 평가 대상 물질인 1,2-DCB를 일정 크기 용기에 약 50 mL 충전한 후 정밀한 온도 제어가 가능한 가스발생기(KIN-TEK, 481M-B)를 이용하여 증기 상태의 1,2-DCB 시료를 발생시켜서 실험장치의 촉매층으로 공급하였다. 본 실험에서는 가스발생기의 온도를 25°C(±0.1°C)로 설정하여 시료인 1,2-DCB의 농도를 약 1,800 ppm으로 일정하게 유지하였다. 촉매는 0.1 g을 반응관(내경:4.5 mm, 길이:600 mm)의 중심부에 충전한 후 양단에 유리솜(glass wool)을 채워 고정하여 수평으로 설치하였고 시료가스의 운반을 위해 건조공기를 0.0018 m³/hr의 유량으로 공급하였다. 한편, 실험장치내의 1,2-DCB의 응축을 방지하기 위해 시료의 이동경로를 최소화하였고, 히팅밴드를 사용하여 이송관로내의 온도를 160°C로 유지하였다. 촉매층이 충전되지 않은 시험관을 사용하여 1,2-DCB의 초기농도를 측정하였으며, 촉매층에 의한 유속 변화를 검토하기 위해 촉매층 전단과 후단에 유량계를 설치

하여 유속변화를 점검하였다. 촉매층 전, 후단의 1,2-DCB 농도는 GC/FID(GC 6000M,(주)영린기기)를 이용하여 분석하였다.

1,2-DCB의 제거 특성 파악을 위한 실험절차로는 가스 발생기를 통과하는 공기 유량과 가스발생기 온도를 일정하게 유지시켜 20분 이상 1,2-DCB 농도가 일정하게 유지되는 것을 확인하였다. 동일 농도(1,800 ppm)가 유지되는 1,2-DCB를 촉매 층에 통과시켜 후단에서의 농도도 20분 이상 동일 농도로 유지되면 정상상태인 것으로 판단하였으며 다시 전단 농도를 측정하여 실험 도중 초기 농도가 변하지 않았는지를 확인한 후, 최종적으로 아래 식 (1)을 이용하여 1,2-DCB 제거율(1,2-dichlorobenzene removal efficiency)을 산정하였다.

$$1,2-DCB \text{ removal efficiency}(\%) = \frac{[1,2-DCB]_{inlet} - [1,2-DCB]_{outlet}}{[1,2-DCB]_{inlet}} \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성

Fig. 3은 전구체 가열 온도와 촉매 합성 온도에 따른 TiO₂ 결정 구조를 나타낸 그림이다. 티타니아를 지지체로 사용하는 마나디아 함량비 4.0 wt.%인 A 사 상용 촉매는 XRD 분석 결과 아나타제(Anatase) TiO₂를 사용한 것을 확인할 수 있었으며, 상대적으로 고온인 1,300°C에서 합성된 촉매(Exp.03, 06)에서는 루타일(Rutile) 구조가 주를 이루지만 나머지 합성 조건에서는 아나타제 구조가 주된 생성물이고 루타일은 거의 없었으며 이는 Akhtar 등¹⁶⁾의 연구결과와 배 등¹²⁾의 연구결과와 일치하였다. 특히, 1,300°C인 경우 전구체 가열온도가 높을수록 루타일의 피크 강도(intensity)가 높게 나왔는데 이는 상대적으로 아나타제 함량이 낮은 것으로 판단된다.

Fig. 4는 합성된 촉매의 비표면적을 나타내는 그림으로 전구체 가열 온도(Precursor heating temperature)와 촉매 합성 온도(Catalyst synthesis temperature)가 증가할수록 촉매의 비표면적이 감소하는 것을 알 수 있다. 배 등¹²⁾의 연구에서는 동일 유량 조건에서 전기로 온도(촉매 합성온도)가 높을수록 입자 크기가 커지는 결과를 보여주고 있는데 결

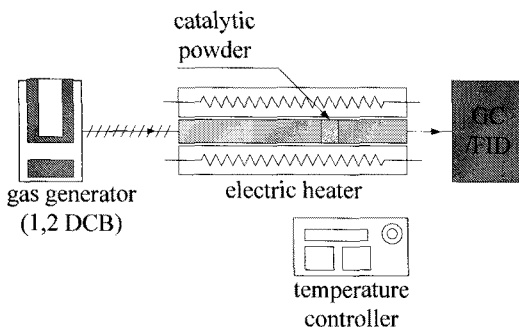


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental setup (catalytic testing).

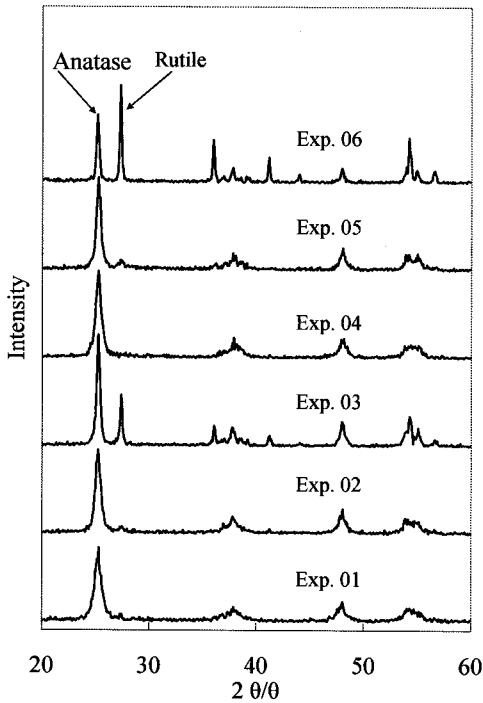


Fig. 3. XRD (X-ray diffraction) patterns of the V₂O₅/TiO₂ nanoparticles.

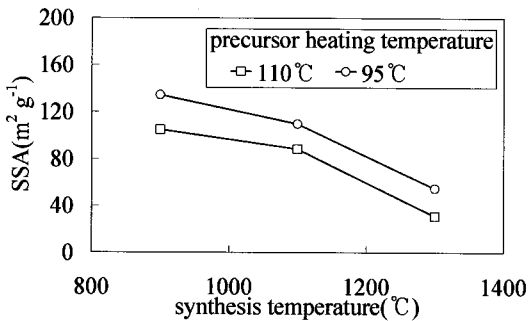


Fig. 4. SSA for V₂O₅/TiO₂ nanoparticles under various synthesis conditions. [SSA(A type commercial catalyst):64.7 m²/g]]

국 입자가 커지면서 비표면적은 줄어드는 효과를 나타내게 되는 것이다. 특히, A사 상용 촉매의 비표면적이 64.7 m²/g임을 감안하면 촉매 합성 온도가 1,300°C인 경우를 제외하고는 기상 고온 합성 촉매의 비표면적이 A사 상용촉매보다 높은 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 합성된 입자의 형상과 크기를 정성적으

로 살펴보기 위해 TEM 사진을 나타낸 것이다. 각 사진은 A사 상용 촉매(Fig. 5(a))와 Table 1에 나타낸 각 합성 조건(Fig. 5(b)-(g))에서 촉매입자의 모습을 나타낸 것이다. A사 상용 촉매의 기본 입자 크기는 대략 30 nm 이상이며 기본 입자들이 엉성하게 응집된 포도송이 형상을 나타내지만 기상 고온으로 합성된 촉매는 기본 입자 크기가 상대적으로 작고 밀집된 포도송이 형상을 나타내는 것을 알 수 있다. 전구체 가열온도가 95°C인 경우 정성적으로 볼 때 상대적으로 합성 온도가 낮으면 기본 입자 크기가 10 nm 미만으로 작지만 합성온도가 높을수록 기본 입자 크기가 커지는 경향을 나타낸다. 특히, 1,300°C에서 합성된 입자는 기본 입자의 크기가 20 nm 이상으로 입자 크기가 상당히 커지게 되며 110°C에서 전구체를 발생시켰을 때에도 비슷한 경향을 나타낸다. 반면, 동일한 촉매 합성 온도이면 전구체 가열 온도가 높을수록 기본 입자 크기가 커짐을 알 수 있다. 일반적으로 기상 고온 합성에 의한 TiO₂ 입자 생성 및 성장 메카니즘은 TiO₂ 전구체가 기화되어 기체 상태에서 산소와 만나 산화되면서 핵화(Nucleation)가 일어나 모노머(Monomer)가 생기고, 이들이 응축(Condensation)과 증발(Evaporation) 과정을 거치면서 분자 클러스터가 생긴 후 이들이 서로 응집(Coagulation)되어 응집체(Agglomerates)로 성장하며, 최종적으로 소결(Sintering)에 의한 융합(Coalescence) 과정을 거쳐 나노 크기의 TiO₂ 입자가 생성되는 것으로 알려져 있다^{12,13,16}. 전구체 발생 온도와 합성 온도가 높아지면 전구체 발생 밀도가 높아져 응집 반응이 활발해 지므로 응집체의 크기도 커지게 되고 결국 기본 입자 사이즈는 커지게 된다.

3.2. 촉매 성능

티타니아를 담체로 이용한 V₂O₅/TiO₂ 촉매는 350°C -400°C 영역에서 가장 우수한 촉매 활성을 가지며 200°C 이하에서는 촉매활성이 상당히 떨어지는 것으로 알려져 있다^{17~19}. 그러므로, 본 연구의 주된 목적인 저온영역에서 1,2-DCB 제거 성능을 비교하기 위해 각 촉매의 1,2-DCB 제거 성능을 200°C에서 측정하였다. Fig. 6은 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 전구체 가열 온도와 촉매 합성 온도에 따른 1,2-DCB 제거 실험 결과를 나타내는 그림이며, 촉매층 반응 온도는 200°C로 고정하였다. 전구체 가열온도에 따른 영향을 비

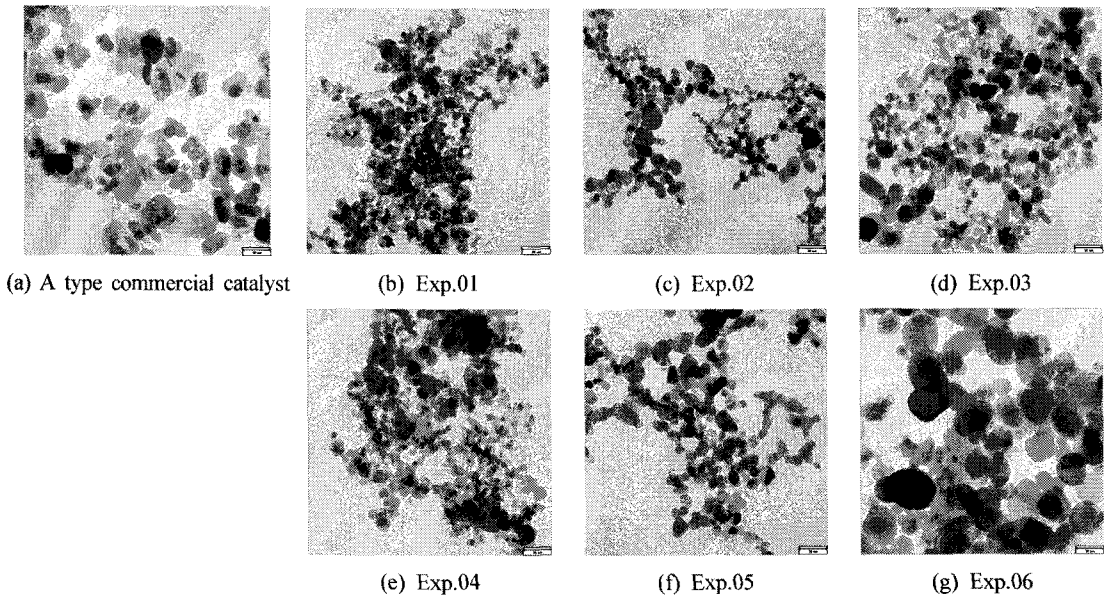


Fig. 5. TEM images of the V₂O₅/TiO₂ catalyst synthesized by the thermal decomposition. [scale bar; 30 nm]

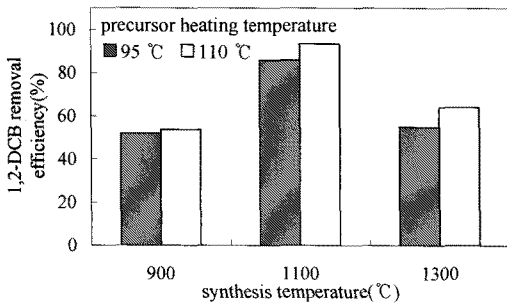


Fig. 6. The catalytic 1,2-DCB removal efficiency of V₂O₅/TiO₂ catalyst by thermal decomposition at various synthesis temperatures and precursor heating temperatures (catalytic reaction temperature : 200 °C)

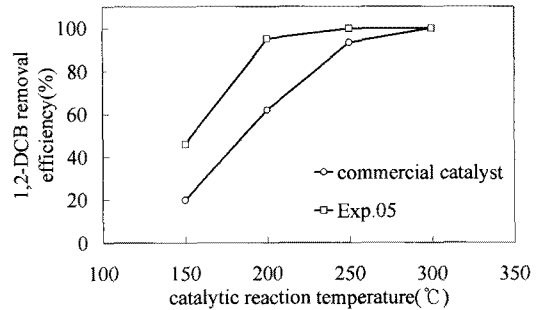


Fig. 7. The catalytic 1,2 DCB removal efficiency of A type commercial catalyst and V₂O₅/TiO₂ catalyst (synthesis temperature : 1,100 °C, precursor heating temperature : 110 °C) by thermal decomposition at various catalytic reaction temperature.

교하면 가열 온도 110 °C에서 합성된 촉매가 95 °C인 경우보다 약 10% 정도 제거율이 높다는 것이 관찰되었다. 한편, 촉매 합성 온도가 고온일수록 제거율 차이가 크게 나타나는데, 전구체 가열 온도 차이는 합성된 촉매의 비표면적을 변화시켜, 가열 온도가 높을수록 비표면적이 더 많이 증발되어 촉매 입자 중 비표면적이 높아 1,2-DCB 분해율이 높아지는 것으로 판단된다.

촉매 합성 온도에 따른 1,2-DCB 제거율은 1,100 °C

에서 합성된 촉매가 900 °C와 1,300 °C에서 합성된 촉매에 비해 1,2-DCB 제거율이 높았으며, 특히 촉매 합성 온도 1,100 °C, 전구체 가열 온도 110 °C에서 합성된 촉매가 다른 온도 조건에서 합성된 촉매보다 1,2-DCB 제거율이 최고 30% 이상 높았다. 결국, 기상 고온 합성 촉매 중에는 촉매 합성 온도 1,100 °C, 전구체 가열 온도 110 °C에서 합성된 촉매가 가장 우수한 촉매 활성을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 7은 본 연구에서 합성한 기상 고온 촉매 중

가장 우수한 1,2-DCB 제거 성능을 나타낸 촉매 (Exp.05, 합성 온도 : 1,100°C, 전구체 가열온도 : 110°C) 와 A사 상용 촉매의 1,2-DCB 제거 특성을 나타낸 그림이다. 300°C 영역에서는 두 촉매의 1,2-DCB 제거율이 거의 100%로 제거율 차이가 거의 없지만, 온도가 상대적으로 저온인 250°C 이하에서 크게 차이가 났다. 촉매 반응온도가 매우 낮은 150°C 영역에서는 기상 고온 합성 촉매의 1,2-DCB 제거율이 46%였지만, A사 상용 촉매는 20%에 불과하였다. 특히 200°C 영역에서 A사 상용 촉매의 1,2-DCB 제거율이 62%에 불과하였지만 기상 고온 합성 촉매는 93% 정도로 매우 높은 제거율을 나타냄으로 제거율이 약 30% 가량 향상되는 것을 알 수 있다. 하지만, 본 연구에서는 촉매 층을 통과하는 1,2-DCB 이송가스로 공기를 사용하였는데, 이 경우 산화에 의한 효과와 물리적 흡착이 구분되지 않는 관계로 이에 대한 후속 연구가 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 기상 고온 합성법으로 V_2O_5/TiO_2 촉매를 합성하였으며 BET, XRD, TEM으로 촉매의 특성을 평가하고 합성된 촉매의 1,2-DCB 분해 특성을 합성 조건별, 촉매반응 온도별로 A사 상용 촉매와 비교하여 평가하였다.

(1) V_2O_5/TiO_2 촉매의 담체로 사용되는 TiO_2 는 1,300°C부터 루타일 결정상이 나타났고, 전구체 가열온도가 높을수록 루타일 함량이 높았으며 1,100°C 이하에서는 거의 대부분 아나타제 결정상이었다. 촉매 합성 온도와 전구체 가열 온도가 높을수록 촉매의 비표면적은 감소하였으며 A사 상용 촉매의 기본 입자 크기는 대략 30 nm 이상이며 기본 입자들이 엉성하게 응집된 포도송이 형상을 나타내지만 기상 고온으로 합성된 촉매는 기본 입자 크기가 상대적으로 작고 밀집된 포도송이 형상을 나타내었고 전구체 가열온도와 촉매 합성온도가 낮을수록 기본 입자 크기는 작아지고 밀집된 포도송이 형상을 나타내었다.

(2) 저온 영역(200°C)에서 기상 고온 합성 촉매는 전구체 가열온도와 합성 온도가 높을수록 1,2-DCB 제거율도 높아졌지만, 촉매 합성 온도 1,300°C에서는 담체로 사용되는 TiO_2 의 루타일 함량이 높아져

1,2-DCB 제거율은 낮아졌다.

(3) A사의 상용 촉매는 300°C에서는 1,2-DCB 제거율이 거의 100%였지만 250°C 이하의 저온 특히 200°C에서는 1,2-DCB 제거율이 급격히 감소하여 46%에 불과하였다. 하지만, 기상 고온 합성 촉매는 200°C에서도 93%의 높은 1,2-DCB 제거율을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1) Olie K., Vermeulen P. L., Hutzinger O., 1977, Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in The Netherlands. *Chemosphere*, 6, 455-459.
- 2) Katami T., Yasuhara A., Okuda T., Shibamoto T., 2002, Formation of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs from Polyvinyl Chloride during Combustion in an Incinerator, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1320-1324.
- 3) Shin D. H., Choi S. M., Oh J. E., Chang, Y. S., 1999, Evaluation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin/Dibenzofuran (PCDD/F) Emission in Municipal Solid Waste Incinerators, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2657-2666.
- 4) Finocchio E., Busca G., Notaro M., 2006, A review of catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waste gases, *Appl. Catal. B* 62, 12-20.
- 5) Liljelind P., Unsworth J., Maaskant O., Marklund S., 2001, Removal of dioxins and related aromatic hydrocarbons from flue gas streams by adsorption and catalytic destruction, *Chemosphere*, 42, 615-623.
- 6) Goemans M., Clarysse P., Joannès J., Clercq P. D., Lenaerts S., Matthys K., Boels K., 2004, Catalytic NO_x reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation, *Chemosphere*, 54, 1357-1365.
- 7) Chung K. S., Jiang Z., Gill B. S., Chung J. S., 2002, Oxidative decomposition of o-dichlorobenzene over V_2O_5/TiO_2 catalyst washcoated onto wire-mesh honeycombs, *Appl. Catal. A* 237, 81-89.
- 8) Cho C. H., Ihm C. K., 2002, Development of New Vanadium-Based Oxide Catalysts for Decomposition of Chlorinated Aromatic Pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1600-1606.
- 9) Lee J. E., Jurng J. S., 2008, Catalytic Conversions of Polychlorinated Benzenes and Dioxins with Low-chlorine Using V_2O_5/TiO_2 , *Catal. Lett.*, 120, 294-298.
- 10) Stark W. J., Wegner K., Pratsinis S. E., Baiker A., 2001, Flame Aerosol Synthesis of Vanadia - Titania Nanoparticles: Structural and Catalytic Properties in

- the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃, *J. Catal.*, 197, 182-191.
- 11) Nakaso K., Han B., Ahn K. H., Choi M., Okuyama K., 2003, Synthesis of non-agglomerated nanoparticles by an electrospray assisted chemical vapor deposition (ES-CVD) method, *J. Aerosol Sci.*, 34, 869-881.
 - 12) 배귀남, 현정은, 이태규, 정종수, 2004, 튜브 전기로를 이용한 TiO₂ 나노입자의 합성 및 특성 분석, *한국대기환경학회지*, 20(3), 411-419.
 - 13) 이교우, 이승복, 정종수, 배귀남, 2005, 수소 확산화염에서 화염온도가 TiO₂ 나노입자의 합성에 미치는 영향, *대한기계학회 논문집 B권*, 29(9), 1013-1021.
 - 14) Jossen R., Heine M. C., Pratsinis S. E., Augustine S. M., Akhtar M. M., 2007, Thermal stability and catalytic activity of flame-made silica - vanadia - tungsten oxide - titania, *Appl. Catal. B* 69, 181-188.
 - 15) Nova I., dall'Acqua L., Lietti L., Giamello E., Forzatti P., 2001, Study of thermal deactivation of a de-NO_x commercial catalyst, *Appl. Catal. B* 35, 31-42.
 - 16) Akhtar M. K., Xiong Y., Pratsinis S., 1991, Vapor synthesis of titania powder by titanium tetrachloride oxidation, *AIChE J.* 37, 1561-1570.
 - 17) 이정빈, 이인영, 김동화, 엄희문, 지평삼, 추수태, 남인식, 1999, 국내 안료용 타이타니아를 담체로 이용한 V₂O₅/TiO₂ 촉매상에서 질소산화물 제거활성, *한국대기환경학회지*, 15(6), 791-797.
 - 18) 최상기, 최성우, 2006, Mn-V₂O₅/TiO₂ 촉매의 NH₃에 의한 NO의 선택적 촉매환원, 2006, *한국환경과학회지*, 15(4), 333-340.
 - 19) 황택성, 박명규, 이영우, 우희권, 2003, NO_x 제거용 V₂O₅/TiO₂ 촉매 활성에 관한 연구, *한국공업화학회*, 14(2), 202-207.