

NO의 암모니아 선택적 촉매환원반응을 위한 철 제올라이트 촉매의 내황성에 미치는 조촉매 효과

하호정, 최준환[†], 한종대*

창원대학교 공과대학 토목환경화학융합공학부

51140 경남 창원시 의창구 창원대학교로 20

[†]한국기계연구원 부설 재료연구소

51508 경남 창원시 성산구 창원대로 797

(2015년 6월 27일 접수; 2015년 7월 14일 수정본 접수; 2015년 7월 15일 채택)

The Effect of Promoter on the SO₂-resistance of Fe/zeolite Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia

Ho-Jung Ha, Joon-Hwan Choi[†], and Jong-Dae Han*

School of Civil, Environmental and Chemical Engineering, Changwon National University

20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon-si, Gyeongnam 51140, Korea

[†]Korea Institute of Material Science

797 Changwondae-ro, Seongsan-gu, Changwon-si, Gyeongnam 51508, Korea

(Received for review June 27, 2015; Revision received July 14, 2015; Accepted July 15, 2015)

요 약

Fe/제올라이트 촉매의 저온에서의 NO의 암모니아 선택적 촉매환원반응 활성에 미치는 반응가스 중의 수분과 SO₂의 영향을 조사하였다. Fe/제올라이트 촉매에 조촉매로 Mn, Zr과 Ce를 첨가한 Fe/제올라이트 촉매로 수분과 SO₂가 포함된 저온에서의 NO의 암모니아 선택적 촉매환원반응에서 조촉매 첨가효과를 조사하였다. 조촉매는 이온교환법으로 철을 담지시킨 Fe/제올라이트 촉매에 건식 함침법으로 첨가하였다. 제올라이트는 디젤엔진에서의 SCR기술의 적용을 위하여 NH₄-BEA와 NH₄-ZSM-5을 사용하였다. 촉매의 특성은 BET, XRD, SEM/EDS와 TEM/EDS를 사용하여 조사하였다. 반응가스 중에 5% H₂O와 100 ppm SO₂이 존재하는 경우 Fe/BEA 촉매의 NO 전환율은 200 °C에서 77%에서 47%로 감소하였다. MnFe/BEA 촉매는 수분과 SO₂가 존재하는 경우에 200 °C에서 53% 이상의 NO 전환율을 나타내며 Fe/BEA 촉매보다 우수한 반응활성을 보였다. Mn은 Fe 성분의 분산도를 증가시키고 Fe의 소중합체 형성을 방지하는 효과를 나타내었다. 첨가제는 Mn이 Zr과 Ce보다 우수한 특성을 나타내었다. 250 °C 이하의 온도에서 Fe/BEA 촉매가 Fe/ZSM-5 촉매보다 우수한 반응특성을 나타내었다.

주제어 : 선택적 촉매환원반응, 일산화질소, 암모니아, 철, 제올라이트

Abstract : The effects of H₂O and residue SO₂ in flue gases on the activity of the Fe/zeolite catalysts for low-temperature NH₃-SCR of NO were investigated. And the addition effect of Mn, Zr and Ce to Fe/zeolite for low-temperature NH₃-SCR of NO in the presence of H₂O and SO₂ was investigated. Fe/zeolite catalysts were prepared by liquid ion exchange and promoted Fe/zeolite catalysts were prepared by liquid ion exchange and doping of Mn, Zr and Ce by incipient wetness impregnation. Zeolite NH₄-BEA and NH₄-ZSM-5 were used to adapt the SCR technology for mobile diesel engines. The catalysts were characterized by BET, X-ray diffraction (XRD), SEM/EDS, TEM/EDS. The NO conversion at 200 °C over Fe/BEA decreased from 77% to 47% owing to the presence of 5% H₂O and 100 ppm SO₂ in the flue gas. The Mn promoted MnFe/BEA catalyst exhibited NO conversion higher than 53% at 200 °C and superior to that of Fe/BEA in the presence of H₂O and SO₂. The addition of Mn increased the Fe dispersion and prevented Fe aggregation. The promoting effect of Mn was higher than Zr and Ce. Fe/BEA catalyst exhibited good activity in comparison with Fe/ZSM-5 catalyst at low temperature below 250 °C.

Keywords : Selective catalytic reduction, NO, NH₃, Fe, Zeolite

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jdhan@changwon.ac.kr <http://cleantech.or.kr/ct/>

doi: 10.7464/ksct.2015.21.3.153 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

NO_x는 대기오염의 주요한 원인물질이며, 수송 분야에서 배출되는 NO_x의 양은 대기 중에 배출되는 전체 NO_x의 절반 이상을 차지한다[1]. IMO (international maritime organization, 국제해사기구)는 국제해양오염방지협약(MARPOL convention) 부속서(annex) VI를 채택하여 선박에서 배출되는 대기오염물질을 규제하기로 하였다. IMO가 요구하는 대형 선박용 디젤기관용 NO_x 배출량 규제는 앞으로도 계속 강화될 것이며 자동차용 디젤엔진의 NO_x 배출을 위한 허용기준도 계속적으로 낮아지고 있어[2] 디젤기관용 NO_x 제거기술 개발이 필요하다.

디젤엔진의 향상된 엔진 설계기술로 낮출 수 있는 NO_x의 농도에는 한계가 있어[2] 엔진의 연료효율을 감소시키지 않고 과잉산소 분위기에서 효과적으로 NO_x를 저감시키기 위한 새로운 기술이 요구된다[1]. 이동식 디젤 배출가스로부터 NO_x를 저감시키기 위해 두 가지 주요 촉매적인 방법으로 SCR (selective catalytic reduction)과 NSR (NO_x storage reduction)이 알려져 있다[3]. SCR방법에서는 환원제의 사용이 요구되며 환원제로는 우레아/암모니아(NH₃-SCR), 탄화수소(HC-SCR), 수소와 일산화탄소(H₂, CO-SCR) 등이 알려져 있다[2]. 암모니아의 공급을 위하여 우레아는 액상 운반체로 실어 운반하기에 용이하다. 암모니아는 추가적인 용기에 의한 우레아의 가수분해나 분해에 의하여 바로 생산되어 사용 가능하다. 우레아는 암모니아와 달리 취급, 저장과 운반이 용이하고 안전하여, 우레아-SCR은 상용 디젤엔진의 NO_x 후처리 방법으로 가장 효율적으로 알려져 있다[3,4].

가스 중의 NO_x 제거를 위하여 암모니아를 환원제로 사용한 촉매환원공정은 1970년대에 일본에서 처음 개발되었으며 오늘날 세계적으로 널리 사용되고 있다[5]. 초기의 NH₃-SCR 반응 공정에서는 공업적인 촉매로 담지된 V₂O₅가 대표적이었으며 Fe₂O₃, CuO, MnO_x와 CrO_x를 포함하는 촉매들이 사용되었다[5]. NO_x의 표준(standard) SCR반응에서 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매는 가장 효과적인 반응온도가 300-400 °C의 영역이며[6], V₂O₅/TiO₂ 촉매는 250 °C 이하의 온도에서 효과적이지 못하다[7].

새로운 SCR 촉매로는 전이금속(Fe, Cu)을 담지시킨 제올라이트 촉매들이 2005년 이후에 상업화 되어 사용중인 대형 디젤엔진 배출가스의 후처리 DeNO_x를 위한 V/TiO₂계의 NH₃-SCR 촉매를 대체할 만큼 효과적으로 알려져 있다[2,8]. 금속담지 제올라이트 촉매는 저온에서 V/TiO₂계 촉매보다 활성이 우수하다. 또한 미세입자(particulate matters, PM)의 배출기준을 위하여 적용되는 DPF (diesel particulate filter)의 재생 시에 사용되는 고온의 배출가스 온도에서 V/TiO₂계 촉매는 아나타제(anatase) 상이 루틸(rutile) 상으로의 전환에 따른 표면적의 감소로 비활성화가 일어나지만 제올라이트는 고온에서 안정되어 있다[8]. 오랫동안 Fe/ZSM-5는 SCR 반응의 유력한 촉매의 하나로 알려져 왔으며[9-18], 최근 Fe/BEA 촉매가 또 다른 디젤엔진 배출가스의 NO_x 제거를 위한 SCR 반응의 유력한 촉매의 하나로 알려져 있다[19-24].

이동용에 적응하기 위한 SCR 촉매는 냉각된 엔진 조작을

위한 저온에서의 NO_x환원이 항상 중요하며[1], DPF의 재생 시에 사용되는 고온의 배출가스 온도에서도 안정되어 있어야 한다[8]. 때문에 이들 촉매는 넓은 온도 영역에서 작용하여야 하며, 낮은 온도 영역에서 배출허용 기준을 만족시켜야 하므로 많은 연구들이 250 °C 주변의 온도나 더 낮은 온도에서 활성을 갖는 새로운 저온용 SCR 촉매를 개발하고자 하고 있다[2]. 또한 높은 열적 안정성과 연료중의 황성분에 기인하는 황화물(sulfate) 형성에 낮은 활성을 나타내어야 한다. 반응가스 중에 수증기와 SO₂가 존재하면 저온 SCR 촉매의 반응활성이 크게 감소하는 것으로 알려져 있다.

반응가스 중의 수증기의 존재는 NO의 분해에 방해가 되지 만 가역적인 효과를 나타내는 것으로 알려져 있고[24], SO₂는 촉매에 강한 촉매독 작용을 나타내는 것으로 알려져 있다[24]. 저온 NH₃-SCR 촉매에서 가장 큰 문제중의 하나는 황의 촉매독 작용에 민감하다는 것이다[25]. SO₂의 존재하에서 촉매에 황화합물이 형성되기 때문이며, 활성점 위에 황화물이 침적하여 영구적으로 촉매를 비활성화 시킨다[25]. 문헌에서의 많은 보고에 따르면, 촉매에 제2의 금속성분의 추가는 촉매의 활성을 상당히 향상시키는 것으로 알려져 있다[1].

본 연구에서는 과잉산소 분위기에서 NO의 암모니아 선택적 촉매환원반응을 위한 철 제올라이트 촉매를 제조하여 수분과 SO₂의 첨가에 따른 영향을 조사하고, 조촉매 성분을 첨가한 철 제올라이트 촉매에서의 SO₂에 대한 저항성을 조사하였다. 디젤엔진의 NO_x제거를 위한 NH₃-SCR반응에 적용하기 위하여 철을 NH₄-BEA와 NH₄-ZSM-5 제올라이트에 습식 이온교환법으로 담지시켜 촉매를 제조하였고, 저온에서의 반응활성을 향상시키고 내황성을 증가시키고자 철 제올라이트 촉매에 제2의 조촉매 성분을 건식함침법으로 첨가하였다.

2. 실험방법

촉매의 담체로는 제올라이트 NH₄-BEA (Alfa Aeser, SiO₂/Al₂O₃ = 38, S.A. = 710 m²/g)와 제올라이트 NH₄-ZSM-5 (Alfa Aeser, SiO₂/Al₂O₃ = 30, S.A. = 400 m²/g)를 사용하였으며, 활성 Fe성분은 Fe(NO₃)₃·9H₂O (Aldrich Chemical Co., 99.99%)를 사용하였다. 조촉매에 사용된 금속성분은 Ce(NO₃)₃·6H₂O (Aldrich Chemical Co., 99%), Zr(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich Chemical Co., 99%)와 Mn(NO₃)₂·5H₂O (Aldrich Chemical Co., 98%)를 사용하였다. Fe성분은 습식 이온교환법(ion exchange)을 사용하였으며, Fe성분의 최대 이온교환 농도의 용액에 제올라이트를 넣고 상온에서 24 h 동안 교반하여 이온교환 시켰다. 제올라이트는 사용하기 전에 120 °C에서 2 h 동안 건조하여 사용하였다. 이온교환된 제올라이트는 여과와 세척을 하고 80 °C에서 2 h 동안, 120 °C에서 6 h 동안 건조시킨 후, 550 °C에서 2 h 동안 소성하여 촉매를 제조하였다. 조촉매는 건식 함침법(incipient wetness impregnation)을 사용하였으며, Fe로 이온교환 시키고 80 °C에서 2 h 동안, 120 °C에서 6 h 동안 건조시킨 제올라이트에 조촉매의 환산된 양을 함침시키고 80 °C에서 2 h 동안, 120 °C에서 6 h 동안 건조시킨 후, 550 °C에서 2 h 동안 소성시켜 촉매로 제조하였다. 촉매명은 금속

성분(담지량)/담체 순으로 구분하여 표기하였다. Mn(0.05)Fe(1)/BEA는 제올라이트 BEA에 1 wt%의 Fe를 이온교환법으로 담지시키고 0.05 wt%의 Mn을 함침법으로 첨가하여 제조한 촉매를 나타낸다.

NO의 NH₃-SCR 반응의 활성을 조사하기 위한 반응장치는 가스 주입부, 주반응기, 그리고 가스 분석기로 구성되어 있다. 반응실험은 150 °C의 낮은 온도 영역, 250 °C의 중간 온도 영역, 그리고 300 °C 이상의 높은 온도 영역을 조사하기 위하여 150 °C에서 400 °C까지 5 °C/min로 온도를 올리면서 50 °C 간격으로 반응온도를 변화시키며 각 반응온도에서 1 h 동안 반응활성을 조사하였다. 촉매는 0.05 g을 기본적으로 사용하였고, 반응가스는 200 sccm을 기준유량으로 사용하였다. 반응가스는 MFC (mass flow controller)를 사용하여 일정 비율로 혼합하여 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% CO₂, 5%/10% H₂O(사용시), 100 ppm SO₂(사용시)의 농도로 조절하고 N₂를 balance 가스로 사용하였다. 수분은 정량 액체펌프를 사용하여 주입하고 180 °C까지 가열하여 수증기 상태로 공급하였다. 반응 전후의 모든 라인에 수분의 응축과 ammonium nitrate의 형성을 막기 위하여 180 °C의 온도로 가열하였다. 반응기는 연속흐름을 가지는 충전층 반응기로 내경 20 mm, 높이 70 mm인 U자형 석영 미분반응기를 사용하였으며, 온도는 PID 제어기로 조절되는 전기로를 사용하여 조절하였다. 반응 후 가스 분석은 가스분석기(Saxon-Junkalor Gas Analyzer)를 사용하여 NDIR법으로 NO와 CO₂의 농도를 분석하고, electro chemical법으로 NO₂의 농도를 분석을 하였다. NH₃의 분석은 GC (Agilent Technologies 7890A)의 TCD를 이용하여 분석하였으며 Porapak Q (80/100, 1/8 in. x 8 ft SS)와 Porapak N (80/100, 1/8 in. x 10 ft SS)의 분리관을 사용하였다.

NO와 NH₃의 전환율은 다음 식과 같이 정의하였다.

$$X(\text{NO}) = \frac{[\text{NO}]_{\text{inlet}} - [\text{NO}]_{\text{outlet}}}{[\text{NO}]_{\text{inlet}}} \quad (1)$$

$$X(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{inlet}} - [\text{NH}_3]_{\text{outlet}}}{[\text{NH}_3]_{\text{inlet}}} \quad (2)$$

촉매의 표면적과 세공분포의 측정은 BET (Quantachrome Autosorb-1)의 질소흡착법을 사용하였다. 반응 전후의 생성성분을 확인하기 위하여 XRD (Panalytical X'pert PRO MPD)를 사용하였고, 촉매표면에서의 금속성분의 상태는 TEM/EDS (JEOL JEM-2100F)과 SEM/EDS (ZEISS Merlin compact)를 사용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

수분과 SO₂를 포함하지 않는 반응가스에서 Fe/BEA 촉매의 공간속도 변화에 따른 NO 전환율 특성은 Figure 1과 같다. Fe/BEA 촉매는 100,000 h⁻¹의 공간속도의 경우 250 °C 이상에서 94% 이상의 NO 전환율을 나타내었다. 수분과 SO₂를 포함

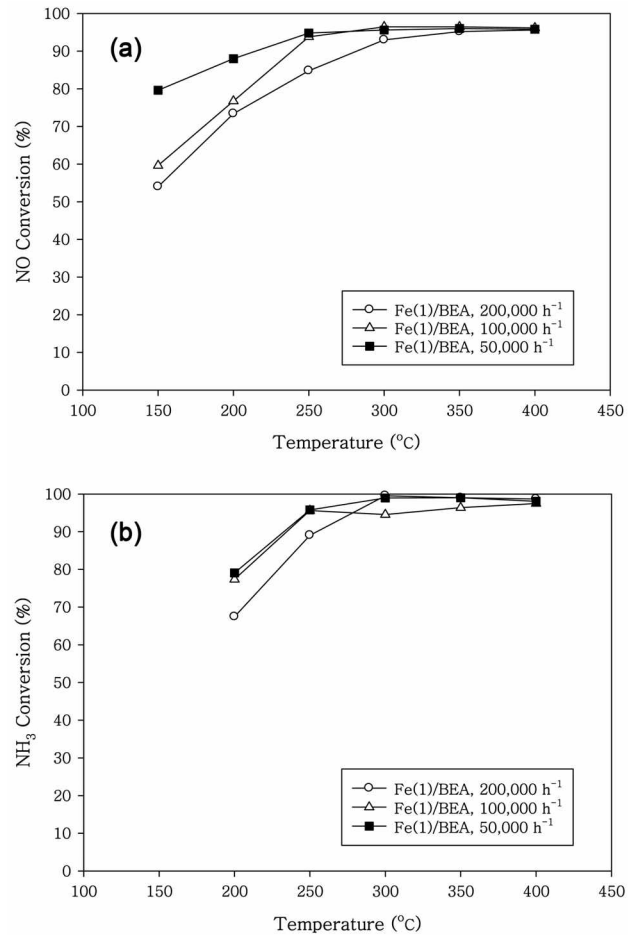


Figure 1. Catalytic performance for SCR of NO with ammonia on Fe/BEA at various GHSV. Reaction conditions: 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% CO₂. Balance gas: N₂. (a) NO conversion, (b) NH₃ conversion.

하지 않는 반응가스에서 Fe/ZSM-5 촉매의 공간속도 변화에 따른 NO 전환율 특성은 Figure 2와 같다. Fe/ZSM-5 촉매는 250 °C에서 100,000 h⁻¹의 공간속도인 경우에 70% 정도의 NO 전환율을 나타내며, 제올라이트 BEA에 담지시킨 촉매보다 반응활성이 낮게 나타났다. Fe를 담지시킨 제올라이트 촉매에서의 SCR 반응 후의 자유 NO₂의 생성은 거의 무시할 수 있었다. Fe-ZSM-5 촉매를 사용하여 150-600 °C의 영역에서 조사한 NO의 NH₃-SCR 반응에서 NO의 산화반응은 NO의 환원반응보다 아주 느리게 일어나서 NO의 산화에 의한 NO₂의 생성은 거의 무시할 수 있는 것으로 주장하였다[9]. 저온 영역에서는 GHSV의 증가에 따라 NO 전환율이 감소하는 일반적인 특성을 나타내고 있다. Fe/BEA 촉매는 50,000 h⁻¹ 이하의 공간속도인 경우 150 °C에서도 80% 정도의 NO 전환율을 나타내고 있다. 150 °C 미만의 낮은 온도에서는 NO₂는 NH₃와 반응하여 ammonium nitrate를 생성할 수 있다고 알려져 있다[7].

Fe 성분의 분포는 Fe의 담지량과 제법에 영향을 받는 것으로 나타났으며, 담지방법이 SCR 반응활성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[19,26]. Fe/HBEA 촉매는 함침법으로 제조한 촉매에서 보다 이온교환법으로 제조한 촉매에서 이

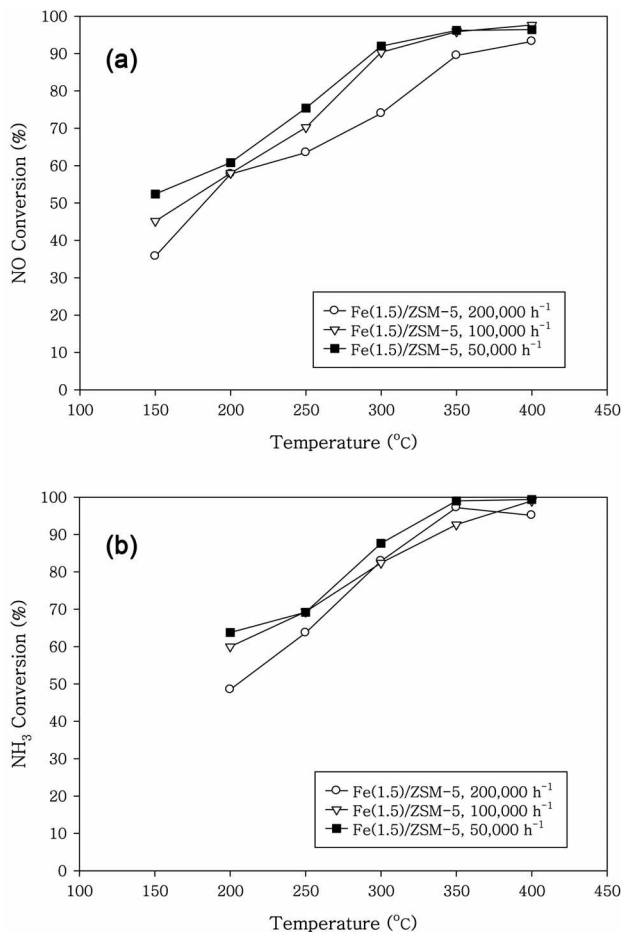


Figure 2. Catalytic performance for SCR of NO with ammonia on Fe/ZSM-5 at various GHSV. Reaction conditions: 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% CO₂. Balance gas: N₂. (a) NO conversion, (b) NH₃ conversion.

온교환 점에 더욱 많은 Fe 이온을 생성하여 더 좋은 활성과 선택성을 나타내었다[19]. 이는 이온교환 전에 독립된 Fe 성분이 NH₃에 의한 NO_x 환원반응에 활성을 갖고, Fe 산화물 입자는 전 반응영역에서 암모니아 산화에 주로 기여하기 때문이다[19]. 함침법으로 제조된 Fe/HBEA 촉매의 표면에는 Fe 질산염[Fe²⁺(NO₃)₂]과 [Fe²⁺(NO)]와 [Fe²⁺(NO)₂]가 동시에 흡착되어 있는 것이 DRIFTS 분석에 의하여 확인되었다. 200 °C에서의 SCR 반응에서 [Fe²⁺(NO)]가 주요 중간체이며, [Fe²⁺(NO₃)₂]는 SCR 반응에 관여하지 않는 것으로 나타났다[19]. Fe/BEA 촉매에서 SCR 반응활성이 큰 촉매일수록 Fe의 부분적인 환원이 더 잘 일어나는 것으로 관찰되었으며, 이것은 Fe나 NO의 산화가 SCR 반응의 율속단계라는 반응기구를 지지하는 결과라고 주장하였다[20]. Fe/HBEA 촉매의 높은 SCR 반응활성은 인접한 Fe³⁺ 활성점에서 NO와 NH₃의 흡착과 반응을 포함한 이중의 활성점 반응기구에 따른 것으로 주장하였다[27]. 0.25Fe/HBEA 촉매는 디젤엔진을 위한 NO_x의 NH₃-SCR 반응에서 우수한 성능을 나타내었으며 이는 oxo-Fe 점이 활성점이기 때문으로 주장하였다[27].

Fe/BEA 촉매에 의한 저온에서의 NH₃-SCR 반응속도는 단량

체 Fe종의 밀도 감소에 매우 민감한 것으로 나타났다[22]. 담지량이 적은 Fe 촉매(≤1.2 wt% Fe)에서는 대부분이 Fe 단량체로 존재하며, 특히 이온교환된 Fe 촉매는 암모니아에 의한 NO_x의 SCR 반응에서 우수한 성능을 나타내었다[20]. Iwasaki et al.[12]은 NH₃에 의한 NO의 SCR 반응을 위한 함침법과 고체산 이온교환법으로 제조한 Fe/ZSM-5 촉매에서 Fe 성분은 3가지 형태가 동시에 존재한다고 하였다. 3가지 형태는 집합체의 α-Fe₂O₃, 소중합체의 Fe_xO_y, 이온교환된 oxo-Fe³⁺점이며, oxo-Fe³⁺점이 반응활성을 나타내었고, 이는 NO와 NH₃의 흡착과 반응을 포함하는 이중의 활성점 반응기구 때문으로 제안하였다[12]. Fe/ZSM-5 촉매에서 Fe의 3가지 형태인 집합체 α-Fe₂O₃, Fe_xO_y 소중합체, 이온교환된 oxo-Fe³⁺점이 관찰되었으며, oxo-Fe³⁺점이 활성점이며 NO₂-TPD로 정확한 양을 측정할 것으로 보고하였다[13]. Brandenberger et al.[14]은 이온교환시켜 제조한 Fe/ZSM-5 촉매에서의 NO의 NH₃-SCR 반응에서 다양한 Fe 종들의 활성을 TOF를 조사하여 비교하여, 300 °C 이하에서의 SCR 반응은 단량체 Fe 점이 활성점으로 나타났고, 300 °C 이상에서는 이량체 Fe 종이며, 400 °C 이상에서는 소중합체의 Fe 종이고, 500 °C 이상에서는 Fe 산화물 입자의 외부에 부분적으로 비결합된 Fe 점에 기인하는 것으로 주장하였다[14]. 단핵 Fe와 이핵 Fe의 활성화에너지는 36 kJ/mol과 77 kJ/mol로 각각 조사되었으며, 이핵 Fe는 높은 활성화에너지 때문에 단핵 Fe보다 높은 온도에서 전체 SCR 반응활성에 기여하게 된다고 하였다[14]. 또한 클러스터 Fe 점은 350 °C 이상의 온도에서 SCR 반응활성에 기여할 뿐만 아니라 NH₃의 비선택적인 산화반응을 초래한다고 하였다. Fe/ZSM-5에서의 Fe 성분에 대한 연구결과 사면체(tetrahedral) 또는 더 높은 배위결합을 한 독립된 Fe 이온들과, 소중합체화된 Fe_xO_y 클러스터, 그리고 큰 Fe 산화물 입자가 존재하는 것으로 확인되었다[12,13]. 단핵 Fe 이온, 소중합체화된 Fe_xO_y 클러스터, 또는 Fe 산화물 입자는 다른 온도 영역에서 SCR 반응의 활성점이 될 수 있다고 하였다[14].

Figure 1과 2에서 300 °C 이하의 저온영역에서 촉매의 활성을 비교하면 Fe/BEA이 Fe/ZSM-5 보다 반응활성이 우수하며, 이는 Fe/BEA에는 Fe 단량체 상태의 oxo-Fe³⁺점이 많이 존재하며 Fe/ZSM-5에는 Fe 중합체가 일부 형성되어 존재하기 때문으로 보인다. Figure 1과 2를 비교하면 Fe를 담지시킨 촉매에서 제올라이트 BEA가 제올라이트 ZSM-5보다 우수한 담체 특성을 나타내었다. 문헌에서도 Fe 제올라이트 중에서는 Fe/BEA가 큰 활성을 나타내었으며, 디젤엔진에 적용 시에는 탄화수소의 코크스 생성이 문제로 나타났다[28].

Fe/BEA 촉매의 경우 수분이 반응가스에 존재하는 경우와 수분과 SO₂가 동시에 존재하는 반응가스를 사용한 경우의 NO 전환율 특성은 Figure 3과 같다. Fe/ZSM-5 촉매의 경우 수분이 반응가스에 존재하는 경우와 수분과 SO₂가 동시에 존재하는 반응가스를 사용한 경우의 NO 전환율 특성은 Figure 4와 같다. 수분과 SO₂가 동시에 존재하는 경우 250 °C에서 Fe/BEA 촉매에서 NO의 전환율은 94%에서 63% 정도로 떨어졌으며, Fe/ZSM-5 촉매의 250 °C에서 NO의 전환율은 70%에서 47% 정도로 크게 떨어졌다.

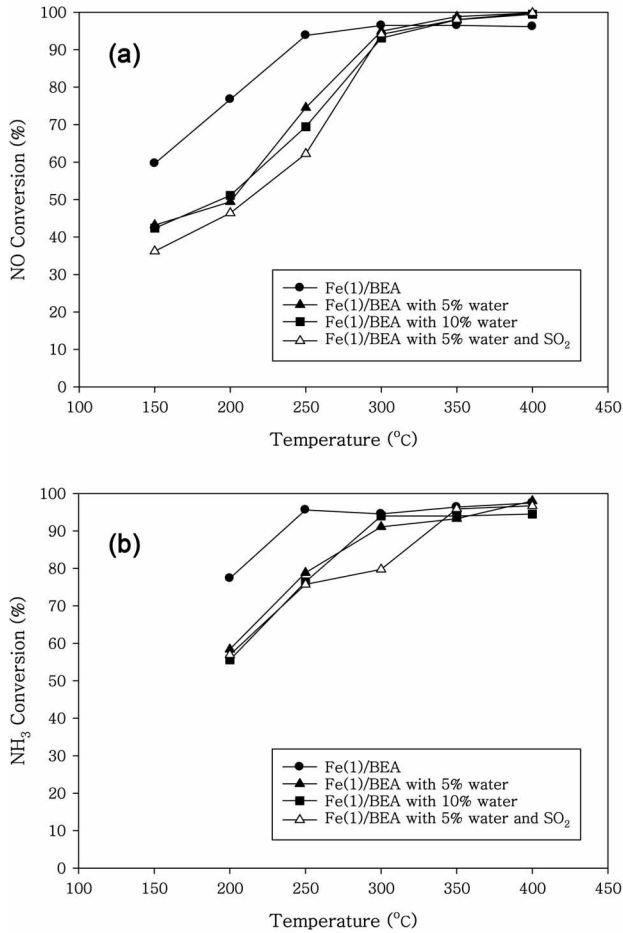


Figure 3. Effect of water and SO₂ on (a) NO conversion, and (b) NH₃ conversion over Fe/BEA. Reaction conditions: 0.05 g catalyst, 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% CO₂, with and without H₂O, with and without 100 ppm SO₂. Balance gas: N₂. GHSV: 100,000 h⁻¹.

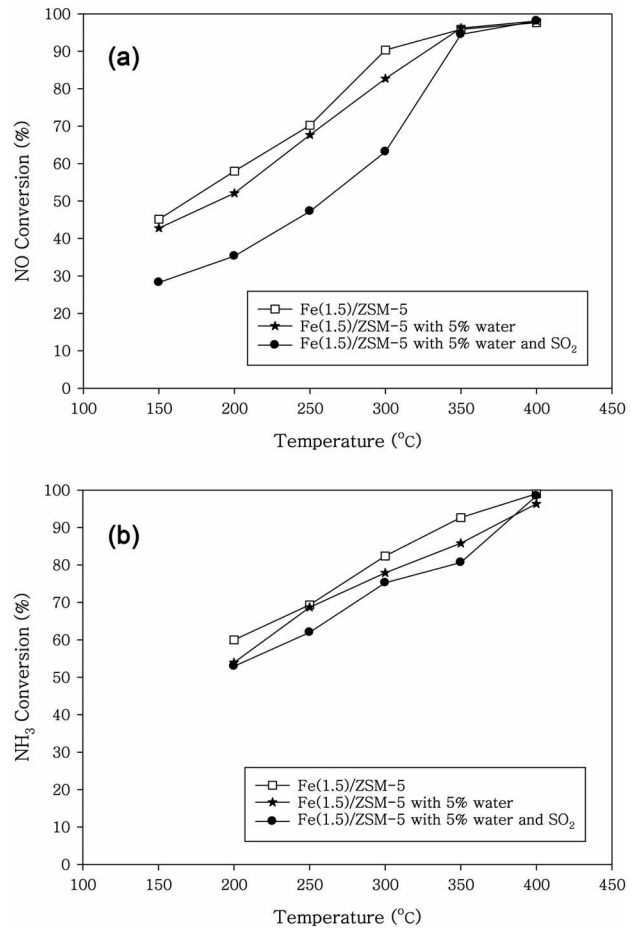
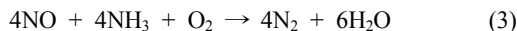


Figure 4. Effect of water and SO₂ on (a) NO conversion, and (b) NH₃ conversion over Fe/ZSM-5. Reaction conditions: 0.05 g catalyst, 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% CO₂, with and without H₂O, with and without 100 ppm SO₂. Balance gas: N₂. GHSV: 100,000 h⁻¹.

저온 NO_x의 NH₃-SCR 반응에서 Fe가 이온 교환된 Fe/BEA 촉매가 가장 우수한 SCR 반응활성을 나타내었다[28]. 수분의 존재에 의한 활성감소를 두 가지 이유로 구분하였으며, 한 가지는 가역적인 NH₃와 NO와의 경쟁적인 흡착에 기인하는 것이며[28,29], 다른 현상은 비가역적으로 화학 흡착된 수분에서 생성된 수산화기와 촉매 표면의 분해에 의한 촉매의 비활성화에 기인한다[33].

일반적으로 산소 존재하에서 암모니아에 의한 표준 SCR의 반응은 다음과 같이 알려져 있다[30,31].



가스속의 산소의 농도는 표준 SCR 반응에서 중요한 변수이다. 일반적으로 산소가 존재하지 않는 경우 전환율이 제로이며 산소의 농도가 1-2 vol% 가해지면 전환율이 상당히 증가하지만 12 vol%의 농도까지 증가시키면 전환율이 서서히 감소하는 것으로 알려져 있다[24]. 산소는 분해의 생성물이고 배출가스에 존재하므로 반응에 방해작용을 한다. 산소의 상승

작용은 활성점의 클리닝과 재생에 의한 것으로 본다[2]. SCR 반응은 촉매와 반응물 사이의 산소의 전달에 의하여 진행된다. 대부분의 산화 촉매의 가장 중요한 특징의 한가지는 표면 산소를 반응물로 전달하는 촉매의 능력이다. 이런 관점에서 격자 산소의 존재가 산화 그리고/또는 환원을 포함하는 촉매 반응에서 중요하다. 이를 촉매표면에서의 촉매의 산화환원(redox) 반응의 영향으로 보기도 한다[2]. 때문에 산화환원 반응에 참여하는 촉매에서 촉매내의 격자산소의 존재는 SCR 반응을 계속하는데 중요한 인자이다. 표준 SCR 반응에서 1몰의 NO 분자는 0.25몰의 O₂와 반응할 수 있다. 이런 반응의 관점에서 활성 산소는 격자산소이거나 촉매표면에 흡착된 산소일 수 있다. V/TiO₂ 촉매를 이용한 NO_x의 SCR반응에서 격자산소의 영향을 조사한 Seo et al.[31]의 연구결과에서 200 °C의 반응온도 영역에서는 격자산소가 촉매반응을 증가시키기 위하여 활동적으로 참여하여야만 한다. 150 °C의 낮은 반응온도에서는 활성화 에너지가 매우 낮아 격자산소의 이동성이 매우 낮다. 때문에 매우 낮은 150 °C의 반응온도에서는 격자산소가 참여하는 것으로 기대하기는 어렵다고 하였다. 그러

므로 SCR 반응활성은 반응에 참여하는데 이용 가능한 격자 산소의 양에 영향을 받는다고 하였으며, 200 °C와 비교하여 300 °C에서 나타나는 NOx의 높은 전환율은 300 °C에서 반응에 참여하는데 이용 가능한 격자산소의 양이 200 °C와 비교하여 상당히 많은 때문으로 설명하고 있다. 조작용도의 함수로 반응에 참여하는 격자산소의 양이 변하는 것으로 나타나므로, 온도를 제외한 다른 조작용변수를 배제하면 온도의 변화에 따른 NOx의 전환율은 SCR 반응에 참여하는 격자산소의 양에 의존한다고 하였다[31]. 또한 낮은 온도에서 높은 NOx 제거 효율을 나타내는 촉매는 우수한 환원특성을 나타내었다. 때문에 SCR 반응에 참여하도록 이용 가능한 격자산소의 양은 담체의 환원성에 의존한다고 하였다.

금속담지 제올라이트 촉매를 위한 다양한 속도식 모델들이 문헌에 알려져 있으며[8,21,22], 일부 속도식 모델들은 표준 SCR 반응기구와 밀접하게 연관된 일련의 반응속도식에 의존한다. V/TiO₂계 촉매에서 제안된 이중의 활성점 산화환원 반응기구(dual site redox mechanism)에 근거한 속도표현은 Fe/제올라이트 촉매에서도 잘 적용되었다[21]. Fe/BEA 촉매를 모델화하기 위하여 Fe의 성분을 Fe 단량체, Fe 이량체와 Fe 산화물 입자의 다른 3가지가 존재하는 것으로 가정하고, 저온 SCR 반응에서는 Fe 단량체에서 NH₃와 NO의 흡착이 일어나고 Fe 단량체가 활성점이라고 가정하였다[22]. 사용된 모델은 Fe/BEA 촉매의 열수처리 후의 실험결과에 적용 가능하였으며, 이들 결과는 저온 SCR 반응은 열수처리 후의 Fe 단량체의 감소된 밀도에 매우 민감하지만, 고온 SCR 반응은 열수처리 후 이량체 Fe의 감소에 민감하지 않은 것으로 나타났다[22]. 또한 열수처리된 Fe/BEA촉매의 속도론 모델은 암모니아와 함께 Fe 점을 보호하는 Brønsted 산점의 수는 일정하며 열수처리에 영향을 받지 않는 것으로 나타내었다[22]. Fe/ZSM-5 촉매를 이용한 200-300 °C 영역의 NO의 표준 NH₃-SCR 반응은 NO에는 1 차이고 O₂에는 0.5 차이며 NH₃에는 -0.3 차로 관찰되었으며, NH₃에 의한 속도방해 작용은 표준 SCR반응에 필요한 단계인 NO의 산화반응 활성점을 차단하기 때문이라고 하였다[32]. 2%의 수증기가 존재하는 경우 NO의 산화반응을 크게 방해하지만, NH₃의 산화반응에는 방해가 크지 않으며, 표준 SCR반응에서의 영향은 크게 나타나지 않았다.

Figure 3에서 수분과 SO₂를 포함하는 반응가스에서 Fe/BEA 촉매는 수분만 존재하여도 저온에서의 반응활성이 크게 감소하지만 수분과 SO₂가 동시에 존재할 경우 추가적인 활성 감소는 크게 나타나지 않았다. 이는 수분이 존재하는 경우 단량체의 oxo-Fe³⁺점의 이동으로 Fe 중합체를 형성하며 저온 반응을 위한 활성점이 줄어들기 때문으로 보인다. Figure 4의 Fe/ZSM-5촉매에서는 수분만 존재할 때는 활성감소가 크지 않으나 수분과 SO₂가 동시에 존재할 경우 활성 감소가 크게 나타났다. Fe/ZSM-5촉매에는 Fe 중합체가 일부 형성되어 존재하기 때문에 수분이 반응가스에 첨가 되어도 활성 감소는 크지 않은 것으로 보인다.

고온에서 수증기에 노출되면 활성을 크게 감소시키는 것으로 나타났다[2]. ZSM-5 촉매에서는 수분에 의한 탈알루미늄화(dealumination)가 비활성화의 주요 원인으로 알려져 있다[2].

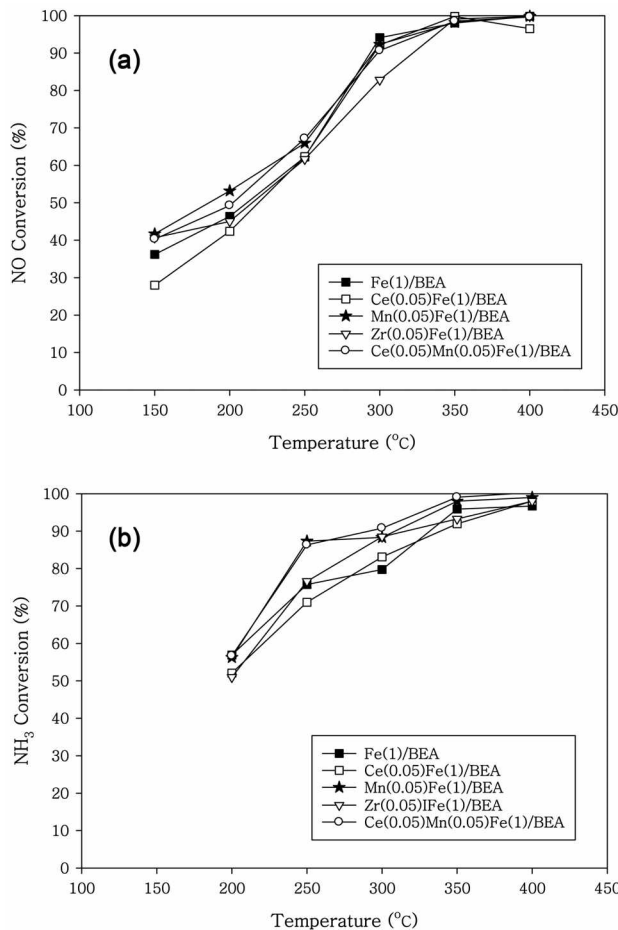


Figure 5. Effect of promoter on (a) NO conversion, and (b) NH₃ conversion over Fe/BEA. Reaction conditions: 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% CO₂, 5% H₂O, 100 ppm SO₂. Balance gas: N₂. GHSV: 100,000 h⁻¹.

Cu/ZSM-5를 450 °C에서 수증기에 노출하면 알루미늄(aluminum)의 손실에 상당하는 정도의 활성이 감소하며 건조가스에서도 회복되지 않는 것으로 나타났다[2].

SO₂에 대한 저항성을 증가시키기 위하여 Fe/BEA 촉매에 조촉매를 첨가한 촉매의 NO 전환율 특성과 NH₃ 전환율 특성은 Figure 5와 같다. Mn을 첨가하면 Fe/BEA 촉매의 경우 250 °C에서 62%에서 66%로 NO 전환율이 상승하며, 200 °C에서 47%에서 53%로 NO 전환율이 상승하는 효과를 나타내었다. SO₂에 대한 저항성을 증가시키기 위하여 Fe/ZSM-5 촉매에 조촉매를 첨가한 촉매의 NO 전환율 특성과 NH₃ 전환율 특성은 Figure 6과 같다. Fe/ZSM-5 촉매의 경우 250 °C에서 47%에서 59%로 NO 전환율이 상승하며, 200 °C에서 35%에서 52%까지 NO 전환율을 크게 상승시키는 효과를 나타내었다.

Ce를 활성물질로 사용하는 촉매는 SO₂ 촉매독 작용에 민감한 것으로 알려져 있다[33]. SO₂ 촉매독 작용은 Ce를 기본으로 하는 촉매의 NOx 제거용 SCR 촉매로의 응용을 제한하는 주요인자가 되고 있다. CeO₂ 내의 활성이 큰 산소성분은 SO₂에 강한 산화제로 작용하여, 다양한 조건에서 Ce₂(SO₄)₃나 Ce(SO₄)₂를 생성한다고 알려져 있다[33]. Mn/TiO₂ 촉매로 NH₃에 의한 저온 NO의 SCR반응에서 H₂O와 SO₂가 반응가스에

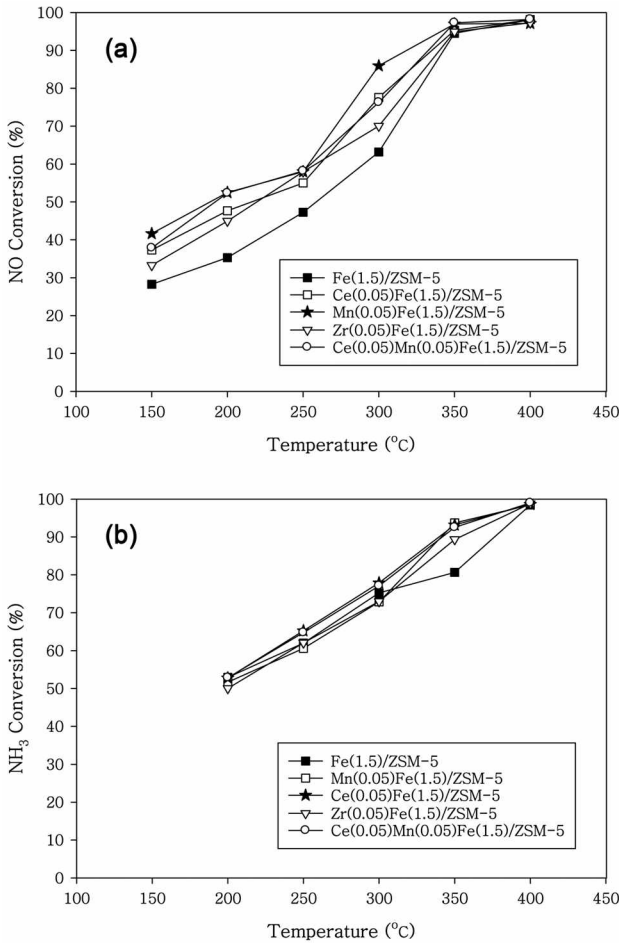


Figure 6. Effect of promoter on (a) NO conversion, and (b) NH₃ conversion over Fe/ZSM-5. Reaction conditions: 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10% O₂, 5% CO₂, 5% H₂O, 100 ppm SO₂. Balance gas: N₂. GHSV: 100,000 h⁻¹.

존재하는 경우의 촉매 반응활성을 조사하였으며, Fe 산화물을 첨가하면 NO의 전환율을 상승시키고 저온에서의 H₂O/SO₂에 대한 저항성을 상승시키는 것으로 알려져 있다[34]. Mn/TiO₂ 촉매에 Fe가 첨가되면 Mn의 분산도가 크게 증가하여 NO_x의 전환율의 향상을 나타낸다[1]. Ce 산화물에 Mn을 첨가하면 촉매의 활성을 증가시키는 것으로 알려져 있다[2]. Mn 산화물(MnO_x)은 여러 종류의 불안정한 산소를 포함하고 있으며, Ce는 풍부한 산소 빈 격자를 가지고 있어, Mn과 Ce이 존재하면 산화환원 순환에 유익한 작용을 할 것이라고 하였다[25]. Zr은 촉매 공정을 강화시키기 위한 가장 관심을 갖는 금속중의 하나이다. Zr 원자는 낮은 배위결합(low-coordinated) 상태로 표면에 존재하는 특성 때문에 담지체의 구조내로 Zr을 주입하면 표면 특성과 조직 내의 변화를 초래하여 활성 금속산화물의 침착을 증가시킬 수 있다[35]. Lv et al. [35]은 NO의 NH₃-SCR 반응에서 Zr을 첨가한 Mn/ZSM-5 촉매는 저온에서 높은 반응활성과 함께 Mn의 분산도를 증가시키고 200 °C의 저온에서 산화환원 능력을 강화시켰다고 하였다.

Figure 5에서 보면 Fe/BEA 촉매에서 Ce는 반응활성의 상승 효과를 나타내지 못하였으나, Mn과 Ce를 동시에 첨가한 경

우에는 Ce에 의한 산화환원 주기에 유익한 작용으로 산소의 공급이 원활하여 활성의 상승작용을 나타낸 것으로 보인다. Mn과 Mn-Ce는 첨가제 효과를 나타내었으나 Zr과 Ce는 SO₂의 저항성을 증가시키지 못하였다. Figure 6에서 보면 Fe/ZSM-5의 경우 200 °C의 저온에서 Mn, Zr과 Ce가 모두 첨가제 효과를 나타내었으며, Mn의 첨가제 효과가 가장 크게 나타났다.

Høj et al.[20]은 높은 활성의 Fe/BEA 촉매를 건식 함침법과 수용액 이온교환법으로 제조하여 연구한 결과에서 Fe 단량체가 SCR 반응에 활성을 가지며, SCR 반응의 율속단계의 하나로 NO가 NO₂로 산화되는 단계와 연관된 Fe의 재산화(re-oxidation) 단계로 주장하였다. 이들 문헌상의 결과로 보면 Fe 점의 일부가 SCR반응에 실질적으로 활성을 갖고, Fe점의 다른 부분은 NH₃의 산화와 NO₂의 생성/환원과 같은 2차적 반응에 기여하는 것으로 알려져 있다. Fe/ZSM-5 촉매의 반응활성, 열수 안정성과 SO₂ 저항성은 산도(acidity)의 차이와 Fe 성분의 분포 차이에 기인한다고 하였다[16]. H₂O와 SO₂가 존재할 경우 저온에서는 활성이 감소하며, 고온에서는 활성이 증가하였다. Fe/ZSM-5 촉매가 보다 우수한 열수안정성과 SO₂ 저항성을 가지려면 이온교환된 점에 더욱 많은 Fe³⁺ 성분이 존재하고 남아있는 양성이온 점이 더욱 적게 존재해야 한다고 하였다. Fe/ZSM-5 촉매에는 다양한 형태의 Fe 성분이 존재하며 300 °C보다 낮은 저온영역에서는 독립된 Fe³⁺이온이 SCR 반응에 기여하는 것으로 알려져 있다[16].

Fe/ZSM-5 촉매에서 열수(hydrothermal)작용은 SO₂의 존재와는 관계없이 SCR 반응의 활성을 크게 감소시키는데 이는 NH₃ 산화반응 활성의 증가때문이라고 하였다[9]. 열수작용은 NH₃의 산화반응 활성을 증가시켜 표준 SCR 반응의 활성을 심하게 감소시키는 것으로 나타났다. 반면 고속(fast) SCR 반응의 활성은 열수작용에 의하여 크게 감소하지 않았으며 이는 고속 SCR반응에 활성을 나타내는 독립된 Fe 점은 클러스터 형성이 잘 되지 않기 때문이라고 하였다. Brandenberger et al.[13,36]은 NH₃에 의한 NO의 SCR 반응을 위한 Fe/ZSM-5 촉매에서 Fe/ZSM-5의 산화반응 활성이 반응활성을 조절하는 주요 인자이며, 열수작용에 의한 노화에서 나타나는 SCR 활성의 감소는 주로 산도의 감소보다는 산화환원 반응활성을 갖는 Fe점의 감소에 의한 산화반응 활성의 변화 때문이라고 하였다. Fe/ZSM-5 촉매에서의 열수노화 작용은 골격의 탈알루미늄화, Fe 이온의 이동에 의한 Fe_xO_y 클러스터 형성, 그리고 산도의 감소 등을 초래하는 것으로 보고되고 있다[36]. Shi와 Xie[16]은 열수 작용에 의한 SCR 활성감소를 제올라이트 골격의 탈알루미늄화 보다는 Fe 점의 산화환원 활성(redox activity)의 감소를 원인으로 보고 있다. NH₃에 의한 NO의 SCR 반응을 위한 Fe/ZSM-5 촉매에서 열수작용은 Fe 성분의 이동을 초래하여 FeO_x의 클러스터를 형성한다고 하였다[16]. 이와 같은 Fe 성분의 이동은 탈알루미늄화에는 큰 관련이 없으며, SCR 반응활성은 골격구조 자체의 안정성 보다는 이온교환된 Fe 활성점의 안정성에 관련이 있다고 하였다.

Kim et al.[11]은 325 °C 이하의 저온에서 ammonium sulfite/sulfate가 형성되고 활성 Fe 점을 덮어서 SCR 반응활성을 감소시킨다고 하였다. Long과 Yang[17]은 400 °C의 고온에서

SO₂와 O₂로 Fe/ZSM-5를 전처리하면 표면 Fe 황화물이 형성되어 표면의 Brønsted 산도를 증가시키며, 이는 350 °C 보다 높은 고온에서 H₂O와 SO₂가 존재하는 경우에 SCR 반응활성을 상승시키는 작용을 하였다.

Fe/BEA 촉매와 Fe/ZSM-5 촉매의 SCR 반응활성에서 나타나는 SO₂의 첨가 영향은 문헌상의 결과와 같이 저온과 고온에서 다르게 나타났다. Figure 5와 6에서 나타나는 Mn의 첨가에 따른 저온에서의 SO₂ 저항성이 증가하는 현상은 Mn을 첨가하면 분산효과에 의한 단량체의 oxo-Fe³⁺점을 증가시키고 수분이 존재하는 경우에도 oxo-Fe³⁺점을 안정화시켜 중합체로 전환되는 현상을 방지하며, 산화환원 반응의 활성증가에도

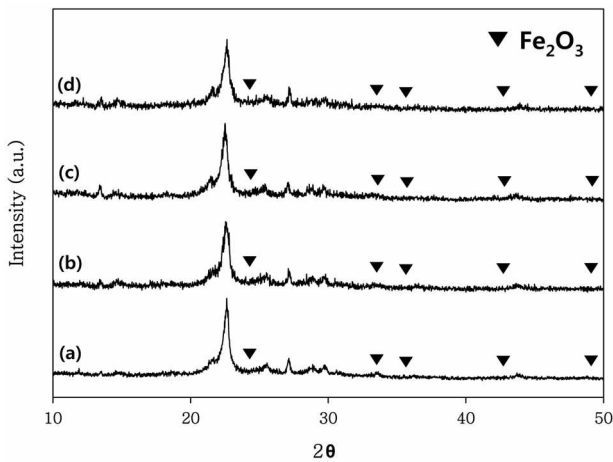


Figure 7. XRD patterns of different Fe/BEA catalysts: (a) Fe(1)/BEA before reaction, (b) Fe(1)/BEA after reaction, (c) Mn(0.05)Fe(1)/BEA before reaction, (d) Mn(0.05)Fe(1)/BEA after reaction.

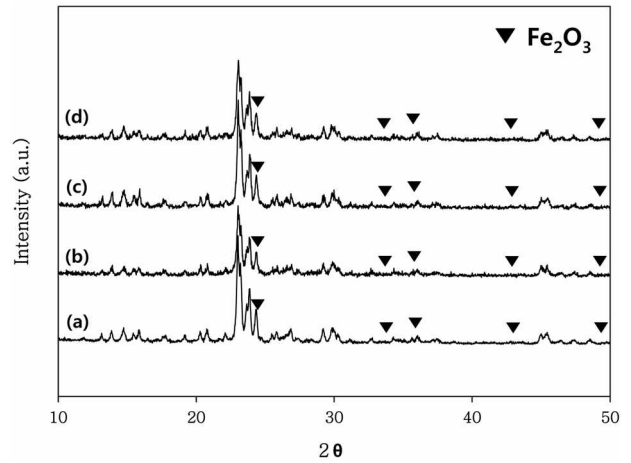


Figure 8. XRD patterns of different Fe/ZSM-5 catalysts: (a) Fe(1.5)/ZSM-5 before reaction, (b) Fe(1.5)/ZSM-5 after reaction, (c) Mn(0.05)Fe(1.5)/ZSM-5 before reaction, (d) Mn(0.05)Fe(1.5)/ZSM-5 after reaction.

기여한 것으로 보인다.

Fe/BEA 촉매의 반응 전후의 XRD피크들을 Figure 7에 나타내었다. Fe/ZSM-5 촉매의 반응 전후의 XRD피크들은 Figure 8에 나타내었다. 제올라이트 종류에 따른 XRD 피크에서의 Fe성분의 차이는 거의 나타나지 않았으며, Fe₂O₃의 특성 피크를 나타내고 모든 촉매에서 반응 전후에 뚜렷한 차이도 관찰되지 않았다. 제올라이트 구조는 550 °C의 소성온도와 450 °C의 반응에서도 열적으로 안정한 것을 나타내고 있다.

SEM/EDX에 의한 Fe/BEA와 Fe/ZSM-5의 분석결과를 Figure 9와 10에 나타내었으며, Fe/BEA와 Fe/ZSM-5의 TEM/EDS 분석결과는 Figure 11과 12에 나타내었다. SEM/EDS와 TEM/EDS

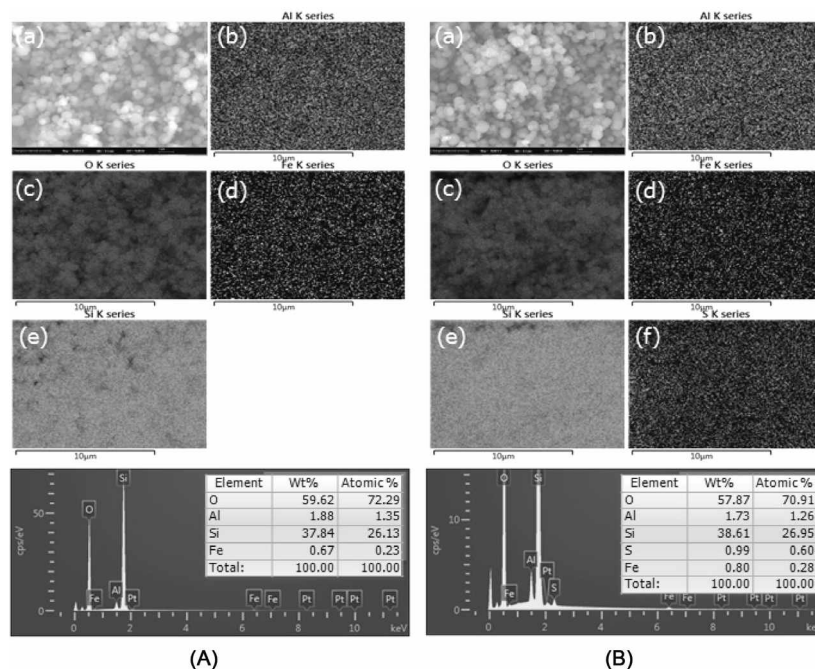


Figure 9. SEM/EDS images (x20,000) of Fe(1)/BEA: (A) before reaction, (B) after reaction, (a) SEM, (b) Al, (c) O, (d) Fe, (e) Si, (f) S.

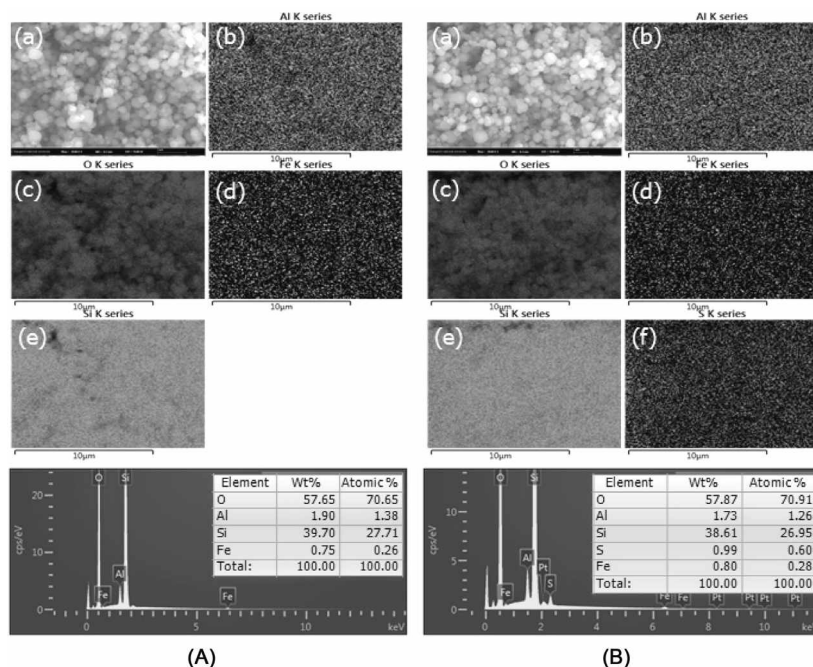


Figure 10. SEM/EDS images (x20,000) of Mn(0.05)Fe(1)/BEA: (A) before reaction, (B) after reaction, (a) SEM, (b) Al, (c) O, (d) Fe, (e) Si, (f) S.

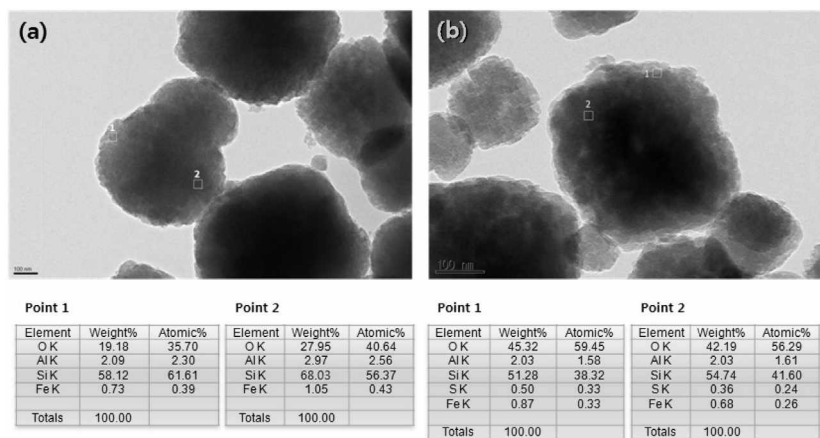


Figure 11. TEM/EDS images of Fe(1)/BEA: (a) before reaction, (b) after reaction.

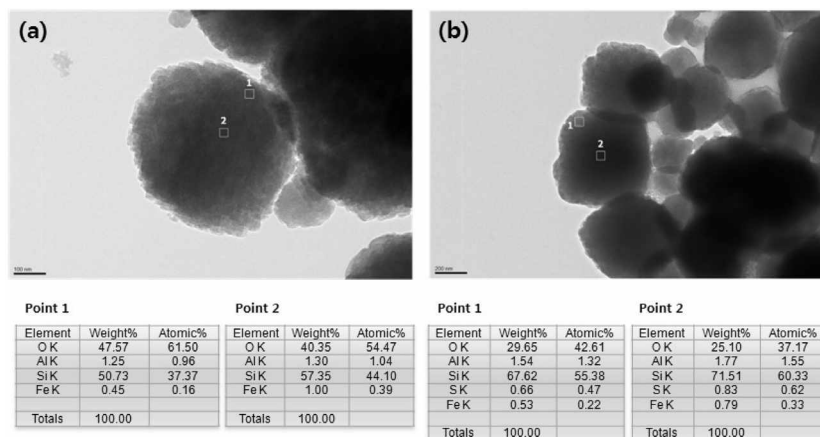


Figure 12. TEM/EDS images of Mn(0.05)Fe(1)/BEA: (a) before reaction, (b) after reaction.

의 분석결과 Fe 성분은 잘 분산되어 있었으며, 반응 전후에도 분산도에서 큰 차이가 없이 잘 분산되어 있는 것으로 나타났다. 반응 전후의 원소를 비교하면 반응 후에는 S 성분이 존재함을 나타내고 있다.

BET 분석결과 Fe를 BEA 제올라이트에 담지시킨 촉매와 첨가제를 가한 촉매에서도 촉매는 반응 전후에 큰 변화없이 600-780 m²/g 영역의 표면적을 나타내었으며, Fe를 ZSM-5 제올라이트에 담지시킨 촉매와 첨가제를 가한 촉매에서는 반응 전후에 큰 변화없이 400-460 m²/g 영역의 표면적을 나타내었다.

4. 결론

Fe/제올라이트 촉매와 조촉매로 Mn, Zr과 Ce를 첨가한 Fe/제올라이트 촉매로 수분과 SO₂가 포함된 저온에서의 NO의 암모니아 선택적 촉매환원반응에서 조촉매 첨가효과를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Fe/BEA 촉매는 H₂O와 SO₂가 존재하지 않는 경우 200-250 °C의 저온영역에서 탁월한 성능을 나타내었다. 250 °C 이하의 저온에서는 Fe/BEA 촉매가 Fe/ZSM-5 촉매보다 우수한 반응 특성을 나타내었다. 반응가스 중에 5% H₂O와 100 ppm SO₂이 존재하는 경우 Fe/BEA 촉매의 NO 전환율은 200 °C에서 77%에서 47%로 감소하였다. MnFe/BEA 촉매는 수분과 SO₂가 존재하는 경우에 200 °C에서 53% 이상의 NO 전환율을 나타내며 Fe/BEA 촉매보다 우수한 반응활성을 보였다. Mn은 Fe 성분의 분산도를 증가시키고 Fe의 소중합체 형성을 방지하는 효과를 나타내었다. 첨가제는 Mn이 Zr과 Ce 보다 우수한 특성을 나타내었다. SEM/EDS와 TEM/EDS의 분석결과 Fe 성분은 잘 분산되어 있었으며, 반응 전후에도 분산도에서 큰 차이가 없이 잘 분산되어 있는 것으로 나타났다. 반응 전후의 원소를 비교하면 반응 후에는 S 원소가 존재하였다.

감사

이 논문은 2013-2014년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. Stanciulescu, M., Caravaggio, G., Dobri, A., Moir, J., Burich, R., Charland, J. P., and Bulsink, P., "Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NOx with NH₃ over Mn-Containing Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **123-124**, 229-240 (2012).
2. Gilot, P., Guyon, M., and Stanmore, B. R., "A Review of NOx Reduction on Zeolite Catalysts under Diesel Exhaust Conditions," *Fuel*, **76**, 507-515 (1997).
3. Rahkamaa-Tolonen, T. K., Maunula, T., Lomma, M., Huuhtanen, M., and Keiski, R. L., "The Effect of NO₂ on the Activity of Fresh and Aged Zeolite Catalysts in the NH₃-SCR Reaction," *Catal. Today*, **100**, 217-222 (2005).
4. Colombo, M., Koltsakis, G., Nova, I., and Tronconi, E., "Modelling the Ammonia Adsorption-desorption Process over an Fe-zeolite Catalyst for SCR Automotive Applications," *Catal. Today*, **188**, 42-52 (2012).
5. Busca, G., Lietti L., Ramis, G., and Berti, F., "Chemical and Mechanistic Aspects of the Selective Catalytic Reduction of NOx by Ammonia over Oxide Catalysts: A Review," *Appl. Catal. B: Environ.*, **18**, 1-36 (1998).
6. Ayari, F., Mhamdi, M., Álvarez Rodríguez, J., Guerrero Ruiz, A. R., Delahay, G., and Ghorbel, A., "Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Cr-ZSM-5 Catalysts: General Characterization and Catalysts Screening," *Appl. Catal. B: Environ.*, **134-135**, 367-380 (2013).
7. Uddin, A. M., Shimizu, K., Ishibe, K., and Sasaoka, E., "Characteristics of the Low Temperature SCR of NOx with NH₃ over TiO₂," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **309**, 178-183 (2009).
8. Colombo, M., Nova, I., and Tronconi, E., "Detailed Kinetic Modeling of the NH₃-NO/NO₂ SCR Reaction over a Commercial Cu-zeolite for Diesel Exhausts after Treatment," *Catal. Today*, **197**, 243-255 (2012).
9. Schwidder, M., Heikens, S., Toni, A. D., Geisler, S., Berndt, M., Brückner, A., and Grünert, W., "The Role of NO₂ in the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides over Fe-ZSM-5 Catalysts: Active Sites for the Conversion of NO and NO/NO₂ Mixtures," *J. Catal.*, **259**, 96-103 (2008).
10. Qi, G. S., and Yang, R. T., "Ultra-active Fe/ZSM-5 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia," *Appl. Catal. B: Environ.*, **60**, 13-22 (2005).
11. Kim, Y. J., Kwon, H. J., Heo, I., Nam, I. S., Cho, B. K., Choung, J. W., Cha, M. S., and Yeo, G. K., "Mn-Fe/ZSM5 as a Low Temperature SCR Catalyst to Remove NOx from Diesel Engine Exhaust," *Appl. Catal. B: Environ.*, **126**, 9-21 (2012).
12. Iwasaki, M., Yamazaki, K., Banno, K., and Shinjoh, H., "Characterisation of Fe/ZSM-5 DeNOx Catalysts Prepared by Different Methods: Relationships between Active Fe Sites and NH₃-SCR Performance," *J. Catal.*, **260**, 205-216 (2008).
13. Brandenberger, S., Kröcher, O., Tissler, A., and Althoff, R., "Estimation of the Fractions of Different Nuclear Iron Species in Uniformly Metal-exchanged Fe-ZSM-5 Samples Based on a Poisson Distribution," *Appl. Catal. A: Gen.*, **373**, 168-175 (2010).
14. Brandenberger, S., Kröcher, O., Tissler, A., and Althoff, R., "The Determination of the Activities of Different Iron Species in Fe-ZSM-5 for SCR of NO by NH₃," *Appl. Catal. B: Environ.*, **95**, 348-357 (2010).
15. Brandenberger, S., Kröcher, O., Casapu, M., Tissler, A., and Althoff, R., "Hydrothermal Deactivation of Fe-ZSM5 Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃," *Appl. Catal. B: Environ.*, **101**, 649-659 (2011).
16. Shi, X., He, H., and Xie, L., "The Effect of Fe Species

- Distribution and Acidity of Fe-ZSM-5 on the Hydrothermal Stability and SO₂ and Hydrocarbons Durability in NH₃-SCR Reaction,” *Chin. J. Catal.*, **36**, 649-656 (2015).
17. Long, R. Q., and Yang, R. T., “Characterization of Fe-ZSM-5 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia,” *J. Catal.*, **194**, 80-90 (2000).
 18. Long, R. Q., and Yang, R. T., “Catalytic Performance of Fe-ZSM-5 Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia,” *J. Catal.*, **188**, 332-339 (1999).
 19. Ma, L., Chang, H., Yang, S., Chen, L., Fu, L., and Li, J., “Relations between Iron Sites and Performance of Fe/HBEA Catalysts Prepared by Two Different Methods for NH₃-SCR,” *Chem. Eng. J.*, **209**, 652-660 (2012).
 20. Hoj, M., Beier, M. J., Grunwaldt, J. D., and Dahl, S., “The Role of Monomeric Iron during the Selective Catalytic Reduction of NOx by NH₃ over Fe-BEA Zeolite Catalysts,” *App. Catal. B: Environ.*, **93**, 166-176 (2009).
 21. Balle, P., Geiger, B., Klukowski, D., Pignatelli, M., Wohnrau, S., Menzel, M., Zirkwa, I., Brunkalus, G., and Kureti, S., “Study of the Selective Catalytic Reduction of NOx on an Efficient Fe/HBEA Zeolite Catalyst for Heavy Duty Diesel Engines,” *App. Catal. B: Environ.*, **91**, 587-595 (2009).
 22. Shwan, S., Jansson, J., Korsgren, J., Olsson, L., and Skoglundh, M., “Kinetic Modeling of H-BEA and Fe-BEA as NH₃-SCR Catalysts-Effect of Hydrothermal Treatment,” *Catal. Today*, **197**, 24-37 (2012).
 23. Hwang, I. H., Lee, J. H., Kim, H. S., and Jeong Y. G., “The Effects of Zeolite Structure and Ion-exchange Metal on NH₃-SCR Reaction,” *Trans. KSAE*, **22**(1), 135-141 (2014).
 24. Iwamoto, M., and Hamada, H., “Removal of Nitrogen Monoxide from Exhaust Gases Through Novel Catalytic Processes,” *Catal. Today*, **10**, 57-71 (1991).
 25. Chang, H., Li, J., Yuan, J., Chen, L., Dai, Y., Arandiyani, H., Xu, J., and Hao, J., “Ge, Mn-Doped CeO₂-WO₃ Catalysts for NH₃-SCR of NOx: Effects of SO₂ and H₂ Regeneration,” *Catal. Today*, **201**, 139-144 (2013).
 26. Ha, H. J., Hong, J. H., Choi, J. H., and Han, J. D., “Selective Catalytic Reduction of NOx with Ammonia over Cu and Fe Promoted Zeolite Catalysts,” *Clean Technol.*, **19**, 287-294 (2013).
 27. Klukowski, D., Balle, P., Geiger, B., Wagloehner, S., Kureti, S., Kimmerle, B., Baiker, A., and Grunwaldt, J.-D., “On the Mechanism of the SCR Reaction on Fe/HBEA Zeolite,” *App. Catal. B: Environ.*, **93**, 185-193 (2009).
 28. Li, J., Chang, H., Ma, L., Hao, J., and Yang, R. T., “Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NOx with NH₃ over Metal Oxide and Zeolite Catalysts-A Review,” *Catal. Today*, **175**, 147-156 (2011).
 29. Apostolescu, N., Geiger, B., Hizbullah, K., Jan., M. T., Kureti, S., Reichert, D., Schott, F., and Weisweiler, W., “Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia on Iron Oxide Catalyst,” *App. Catal. B: Environ.*, **62**, 104-114 (2006).
 30. Skalska, K., Miller J. S., and Ledakowicz, S., “Trends in NOx abatement: A Review,” *Sci. Total Environ.*, **408**, 3976-3987 (2010).
 31. Seo, P. W., Cho, S. P., Hong, S. H., and Hong, S. C., “The Influence of Lattice Oxygen in Titania on Selective Catalytic Reduction in the Low Temperature Region,” *App. Catal. A: Gen.*, **380**, 21-27 (2010).
 32. Metkar, P. S., Salazer, N., Muncrief, R., Balakotaiah, V., and Harold, M. P., “Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ on Iron Zeolite Monolithic Catalysts: Steady-state and Transient Kinetics,” *App. Catal. B: Environ.*, **104**, 110-126 (2011).
 33. Du, X. S., Gao, X., Cui, L. W., Fu, Y. C., Luo, Z. Y., and Cen, K. F., “Investigation of the Effect of Cu Addition on the SO₂-Resistance of a Ce-Ti Oxide Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃,” *Fuel*, **92**, 49-55 (2012).
 34. Shen, B., Liu, T., Zhao, N., Yang, X., and Deng, L., “Iron-Doped Mn-Ce/TiO₂ Catalyst Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃,” *J. Environ. Sci.*, **22**(9), 1447-1454 (2010).
 35. Lv, G., Bin, F., Song, C., Wang, K., and Song, J., “Promoting Effect of Zirconium Doping on Mn/ZSM-5 for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃,” *Fuel*, **107**, 217-224 (2013).
 36. Brandenberger, S., Kröcher, O., Tissler, A., and Althoff, R., “The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NOx by Ammonia Using Metal-Exchanged Zeolite Catalysts,” *Catal. Rev.*, **50**, 492-531 (2008).