

폐 RHDS 촉매재생 후 메탈 코로게이트 지지체상에서 워시코팅에 의한 NO_x 저감 SCR 촉매에 관한 연구

나우진* · 차은지 · 강대환 · 고영주 · 조예지 · 최은영 · 박해경†

한서대학교 화학공학과, 교수
(2020년 7월 11일 접수: 2020년 8월 11일 수정: 2020년 8월 12일 채택)

A Study on the Possibility of Using of Spent RHDS Catalyst as a SCR Catalyst wash-coated on the metal corrugated substrate

Woo-jin Na* · Eunji-Cha · Dae-hwan Kang · Young-ju Go
Ye-ji Cho · Eun-young Choi · Hea-Kyung Park†

*Department of Aeronautic Chemical Engineering, Hanseo University
46 Hanseo 1-ro, Heami-myun, Seosan, Chungnam 31962, Korea
(Received July 11, 2020; Revised August 11, 2020; Accepted August 12, 2020)*

요약 : RHDS 촉매는 코크와 황 화합물 그리고 금속인 바나듐이 표면에 침적되어 비활성화가 된다. 이러한 오염물을 제거하기 위해서 먼저 폐 RHDS 촉매에 묻어있는 중질유분의 세정, 코크와 황 화합물을 고온 배소 처리한 후, 과량으로 침적되어 있는 바나듐의 침출량을 조절하기 위하여 0.5, 1 wt% 옥살산 수용액을 이용하여 초음파 교반기에서 50 °C, 10 sec 동안 교반하여 NO_x 저감을 위한 SCR 촉매로의 적용 가능성을 확인하고자 하였다.

재생처리 한 RHDS 촉매의 성분은 XRF 를 사용하여 분석하였고, 상압 고정층 연속 흐름 반응기 상에서 NO_x 저감 성능을 측정하였다. 옥살산 수용액 0.5 wt%, 10 sec 동안 초음파 침출한 촉매가 가장 안정적인 NO_x 저감 성능을 보였으며, 375 °C 이상의 고온에서는 상용 촉매와 동등 수준의 NO_x 저감 성능을 확인할 수 있었으나 저온영역 200 °C에서 250 °C까지는 상용 촉매보다 낮은 NO_x 저감 성능을 보였다. 따라서 폐 RHDS 촉매를 재생처리 한 후 분말로 메탈 코로게이트 지지체에 워시코팅한 촉매는 상용 SCR 촉매로서 이용 가능함을 확인하였다.

주제어 : SCR 촉매, NO_x, 메탈 코로게이트, 워시코팅

Abstract : The spent RHDS (Residue HydroDeSulfurization) catalyst is deactivated mainly by deposition of various contaminants such as coke, sulfur and vanadium on the surface of catalyst. To eliminate those contaminants, the following remanufacturing process was conducted.

†Corresponding author
(E-mail: jhkp@hanseo.ac.kr)

The first, heavy oil on the surface of the spent RHDS catalyst was removed by kerosene and dehydrated. The second, the high temperature incineration was carried out to eliminate coke and sulfur components deposited on the surface of spent RHDS catalyst. The third, the excessive quantity of Vanadium deposited on the surface of catalyst was removed by leaching process as follows: ultrasonic agitation was carried out at 50°C, for 10 seconds with 0.5% and 1% oxalic acid solution. The purpose of this process is to find out regenerated RHDS catalyst can be used as SCR catalyst for NO_x reduction by controlling the vanadium residual content of the regenerated RHDS catalyst through leaching process.

The composition of regenerated RHDS catalyst was analyzed by XRF and the NO_x reduction efficiency was also measured by continuous catalytic fixed bed reactor.

As the result, regenerated catalyst, with 0.5% oxalic acid, ultrasonic agitation in 10 seconds, showed the most stable NO_x reduction efficiency. Also, in comparison with commercial SCR catalyst, the NO_x reduction performance of regenerated catalyst was similar to that of commercial SCR catalyst at the temperature 375°C and higher whereas was lower than commercial SCR catalyst at the temperature range between 200~250°C.

Therefore, it was confirmed that the regenerated catalyst as powder form wash coated on the surface of metal corrugated substrate can be used for commercial SCR catalyst.

Keywords : SCR catalyst, NO_x, Metal Corrugated, Wash coated

1. 서론

중질유를 경질유로 전환하는 고도화 설비, HOU(Heavy Oil Upgrading) 공정은 분해 반응 전에 RHDM 촉매와 RHDS 촉매를 이용하여 중질유 속에 높은 함량으로 포함된 V, Ni, S, N 등의 금속과 불순물을 제거한다.[1-3] 이러한 공정을 통해 저점도화, 연소성 개선으로 고부가 가치의 경질유 제품이 생산된다. 따라서 국내뿐만 아니라 전 세계적으로 고도화 설비를 꾸준히 늘려가는 추세이며, 여기에 사용되는 촉매들의 사용량도 급격히 늘어나고 있다.

RHDS 촉매는 보통 피독(Poisoning)이나 기공 입구 막힘(Plugging)에 의해 촉매의 활성이 크게 떨어져 6개월에서 1년의 비교적 짧은 수명을 가지고 있어 지정 폐기물로 매립되거나 분쇄하여 유가 금속만을 회수하는 실정이었으나 최근에는 이를 다시 재생시켜 신규 촉매와 섞어 쓰거나 다른 용도의 촉매로 재제조하여 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.[4-7]

특히 폐 RHDS 촉매는 V₂O₅-NiO-MoO₃/γ-Al₂O₃로 구성되어 있는데 비활성화 물질로 분류되는 V은 철강 산업뿐만 아니라 석유화학, 화학 등에 널리 사용되는 촉매의 주원료이며

V₂O₅-WO₃/TiO₂ 또는 V₂O₅-WO₃/γ-Al₂O₃ 계열의 SCR 촉매가 그 중 하나이다.[8] SCR 촉매는 연소 공정 중 NO_x 저감에 높은 효율을 가지는 선택적 촉매 환원법에 사용되며 조촉매인 W은 RHDS 촉매의 Mo과 같은 족에 위치한 전이 금속화합물로 서로 대체하여 사용 가능하다.[9-14]

따라서 이 연구에서는 RHDS 촉매의 비활성화 원인에서 가장 큰 비중을 차지하는 V 금속의 침적을 옥살산 수용액으로 적절히 산 침출하여 기공 막힘을 열어주고, 비표면적을 넓혀주어 폐 RHDS 촉매를 SCR 촉매로 재사용할 수 있도록 처리하였으며, 재제조 RHDS 촉매를 상용 SCR 촉매와 NO_x 저감 성능을 비교 분석하여 평가하는데 의의를 두었다.

2. 실험

2.1. 폐 RHDS 촉매의 처리공정

폐 RHDS 촉매의 재생 과정은 중질유분 세정, 고온 배소, 그리고 산 침출 처리로 나눌 수 있다.

본 연구에서는 위의 처리공정을 거친 폐 RHDS촉매의 분말을 적절한 바인더와 함께 혼합

하고 200cpsi 메탈 코로게이트 지지체에 워시코팅하여 SCR 촉매를 제작하였고 고정층 상압 연속 흐름 반응기에서 NOx 저감 성능을 확인하였다.

산 침출 방법은 Ultrasonic wave 침출과 Hand-Shake로 나누어 옥살산의 함량과 침출 시간을 달리하여 처리해 주었다.

처리 과정에 따른 촉매 표기법은 아래 Table 1에 나타내었으며, 유분 세정은 OW, 고온 배소는 HR, 산 침출은 AL로 표기하였으며, A는 옥살산의 함량, B는 침출시간을 나타내었다. 본 실험에 쓰이는 촉매는 모두 유분 세정을 필수적으로 거쳐야하기 때문에 OW의 표기는 생략하기로 하였다.

2.1.1. 폐 RHDS 촉매의 중질유분 세정

RHDS 촉매 표면에 오염되어 있는 중질유분을 제거하기 위하여 등유(GS Caltex Refinery Co. in Korea)를 용매로 사용하였다. 폐 RHDS 촉매를 담은 비커에 등유를 담아두고 방치하여 세척한 후 mesh 망을 이용하여 통풍이 잘 되는 서늘한 곳에서 24 hr 이상 자연 건조한다. 그 후, 촉매를 120 °C 오븐에서 2 hr 건조해 잔류용매를 완전히 제거하였다.

2.1.2. 폐 RHDS 촉매의 고온 배소

중질유분 세정 후 자연건조까지 마친 폐 RHDS 촉매에 침적된 코크와 황 화합물을 제거하기 위해 500 °C에서 3 hr 동안 15 L/min의 공기와 접촉시켜 배소를 진행하였다. 배소 진행시 촉매의

Table 1. Notation of processing condition

Processing condition	Notation
Heavy-oil washing - High-temperature incineration - Acid-leaching	HR - AL(A wt% - B time)

Table 2. Condition of oil-washing

Item	Content
Washing solvent	Kerosene
Washing temperature	Ambient
Solvent amount(L) per spent catalyst(kg)	1 L/kg × 4 Times
Method	Stirring

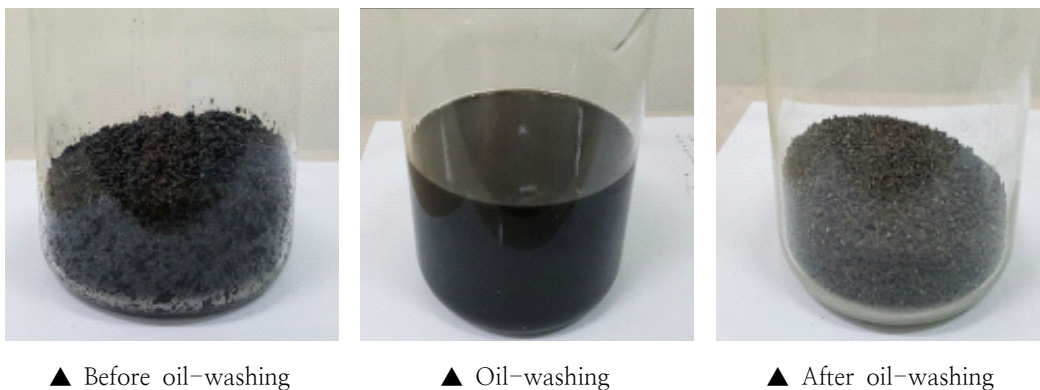


Fig. 1. Picture of oil-washing procedure.

Table 3. Condition of incinerator

Item	Content
Incineration temperature	500 °C
Air flow rate	15 L/min
Incineration holding time	3 hr
Residual C & S	under 0.5 wt%

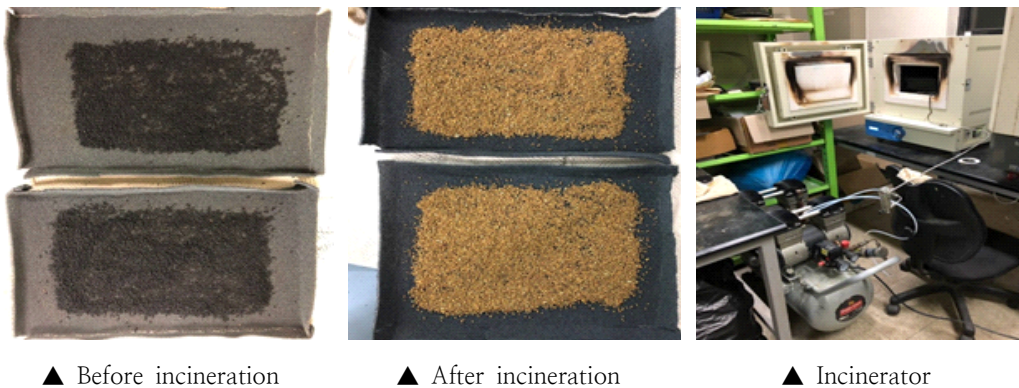


Fig. 2. Picture of incineration procedure.

Table 4. Condition of acid leaching with oxalic acid solution

Item	Content
Leaching solution	Oxalic acid
Solution concentration	0.5~1 wt%
Leaching temperature	50 °C
Leaching time	10 sec

장착은 Metal Foam(Alantum Co. in Korea)을 사용하여 제작한 2개의 Tray에 촉매를 25 g씩 골고루 분산하여 Table 3의 조건으로 진행하였다.

2.1.3. 폐 RHDS 촉매의 산 침출 공정

고온 배소를 통해 코크와 황 화합물이 충분히 제거된 폐 RHDS 촉매에서 기공 입구를 막고 있는 V를 침출하여 비표면적과 기공률을 증가시키고, V 잔류 함량에 따른 NO_x 저감 성능을 비교하기 위해 유기산인 옥살산(99.5 %, Daejung Chemical Co. Ltd. in Korea)을 사용하여 산 침출을 진행하였다. 산 침출 방법은 초음파세척기(Ultrasonic wave : ESW-2820B, Whashin Tech

Co. Ltd. in Korea) 이용하여 초음파강도 40 kHz에서 진행하였다. 산 침출을 위한 옥살산 용액은 0.5 wt%, 1 wt% 농도로 제조하고 산 용액 온도 50 °C에서 Ultrasonic wave와 Hand-Shake 방식을 이용하여 각각 10 sec 동안 산 침출을 진행하였다. 산 침출 공정의 조건 및 과정은 Table 4에 나타내었다.

2.1.4. 폐 RHDS 촉매의 성분 분석

폐 RHDS 촉매의 처리 단계별 제조한 각각의 촉매 sample의 V, Mo, Ni 에 대한 함량 분석을 XRF(Delta professional, Olympus CO. in USA) 기기를 이용하여 분석하였다.

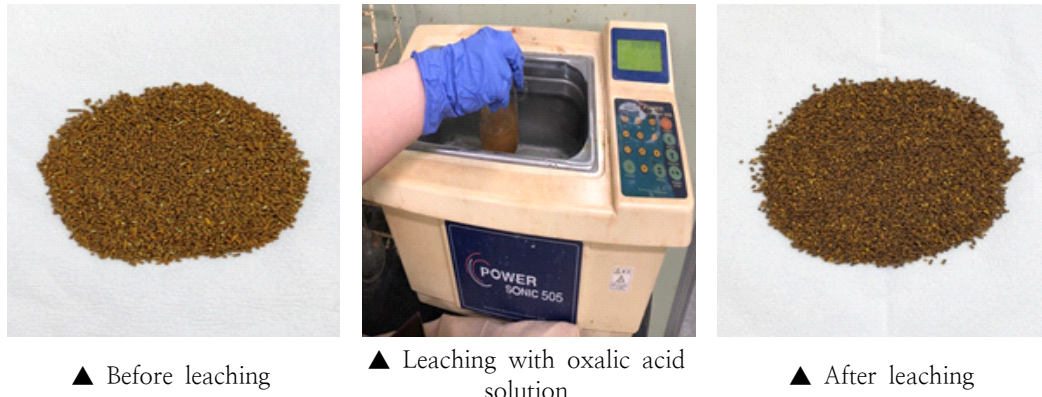


Fig. 3. Picture of acid leaching procedure.

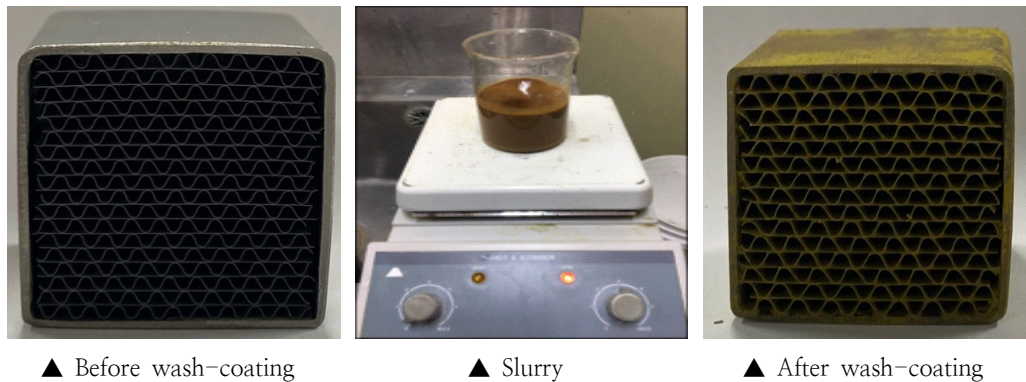


Fig. 4. Picture of wash-coating procedure.

2.1.5. 처리된 RHDS 촉매의 워시코팅

산 침출 공정을 거친 RHDS 촉매를 분쇄하여 75 μm 크기의 mesh에 거른 후 증류수와 질산을 넣고 12 hr 방치하고 독일 BASF사의 순도 83% DispexA40을 추가 투입 한 후 20 min 교반하여 슬러리를 제조하였다. Fig. 4와 같이 0.03×0.03 m 크기의 메탈 코로게이트 지지체에 워시코팅을 진행할 때에는 기공이 막히지 않게 최대한 고르게 코팅하여 촉매를 제조하였다.

2.2. 제조된 촉매의 NOx 저감 성능 평가

본 SCR 반응 실험에서 사용된 장치는 고정층 상압 연속 흐름식 반응이며 석탄화력 발전소의 배기가스를 모사하기 위하여, 반응 실험에 사용되는 모든 가스의 흐름은 MFC(Mass Flow Controller, F-100C, Bronkhorst Co. Ltd. in

UK)를 사용하여 제어하였고, PID 제어를 이용하여 반응 온도는 200~375 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위로 실험하였다. 반응 가스의 조성은 Gas analyzer (GreenLine 9000, Eurotron Co. Ltd. in UK)를 사용 분석하였고, 공간속도는 10,000 hr^{-1} 로 설정하였으며, NO(10 % in N_2 , Sung Kang Specialty Gas, in Korea) Gas는 200 ppm(v/v)를 정량적으로 흘려주었다. NH_3 (10 % in N_2 , Sung Kang Specialty Gas, in Korea) Gas는 NO Gas 농도와 일정하게 맞추도록 MFC를 이용하여 유입시켰고, O_2 (99.9 % in N_2 , Sung Kang Specialty Gas, in Korea) 농도는 3 % (v/v)를 유지하였다. 각 온도 구간에서 환원제와 반응 후 나온 NOx의 농도를 후단에서 확인하여 NOx의 전환율을 계산하였다.

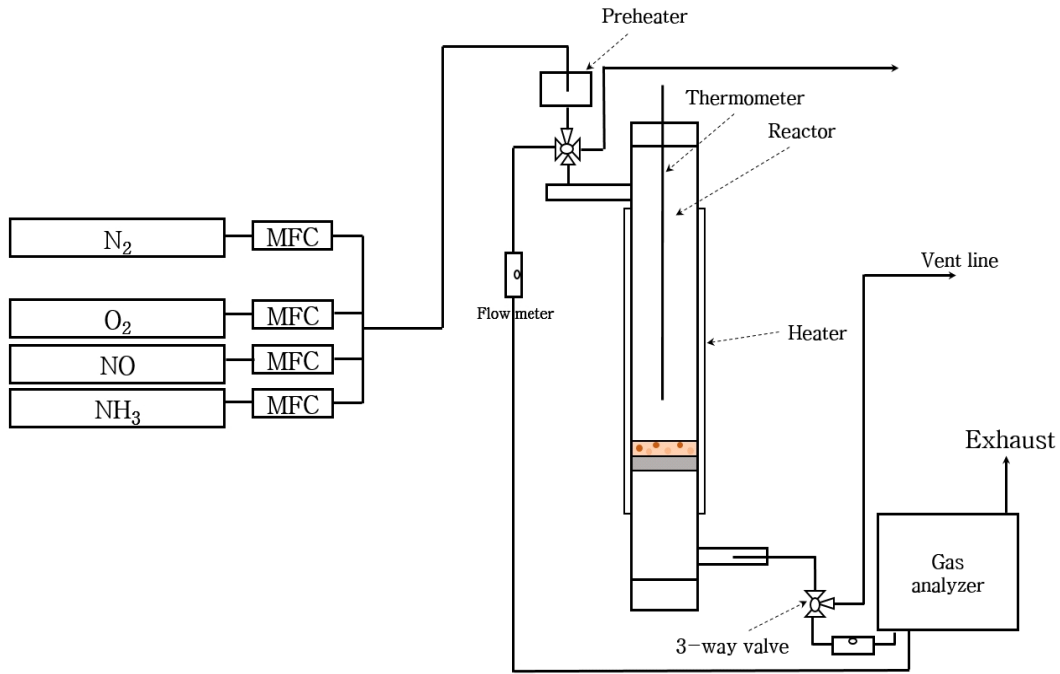


Fig. 5. Process flow diagram of atmospheric micro reactor.

Table 5. Experimental condition

Contents	Unit	Condition
S.V	hr ⁻¹	10,000
Temperature	°C	200~375
Size	H×W×L (m ³)	0.03×0.03×0.03
NO	ppm	200
NH ₃	ratio	NO/NH ₃ = 1
O ₂	Vol.%	3
N ₂	-	Balance

3. 결과 및 고찰

3.1. RHDS 촉매의 물성분석 결과

3.1.1. XRF 분석

SCR 촉매로의 가장 중요한 요소인 V, Mo 및 Ni의 잔류 함량을 확인하기 위해 고온 배소 후 폐 RHDS 촉매를 잘게 부수어 XRF 분석을 진행

하였다. 본 연구는 두 가지 조건으로 나누어 실험을 하였으며, 유분 세정과 고온 배소를 마친 촉매와 유분 세정과 고온 배소, 산 침출 공정을 마친 촉매를 대상으로 XRF 분석을 하였다. 산 침출 공정은 촉매 기공이 V, Ni 등의 금속으로 침적 되어 있는 것을 산을 통해 제거함으로써 촉매의 비표면적을 회복하기 위하여 진행하였다. Table 6에는 XRF 분석 결과를 나타내었으며, SCR 촉매로의 이용에 필요한 주촉매 성분인 V

Table 6. Result of XRF analysis

Catalyst	Ni	Mo	V
HR	35,820	62,942	29,162
HRAL 1-10	36,322	67,671	24,082
HRAL 0.5-10	34,596	58,448	28,753
HRAL(Shake) 0.5-10	35,545	59,074	29,933
HRAL(Shake) 1-10	33,556	56,185	28,561

함량은 30,000 ppm 가량, 조촉매 성분인 Mo 함량은 60,000 ppm 가량으로 확인할 수 있었다.

3.2. 제조된 촉매의 NO_x 저감 성능 평가 결과

3.2.1. 산 농도에 따른 금속 침출량 변화

산 농도 0.5 wt%, 1 wt%로 제조된 산 용액의 V 침출량의 결과를 비교하였다. Fig. 6에 나타난 것과 같이 산 침출 후 V이 가장 많이 침출되는 조건은 HRAL 1-10이었다. 이는 산의 농도가 진할수록 추출되는 금속의 양이 많기 때문인 것으로 사료 되는 결과이다.

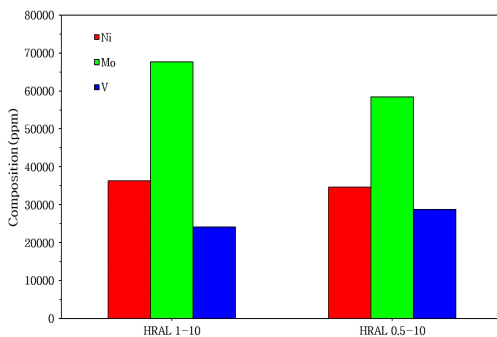


Fig. 6. Amounts of residual metals of catalysts according to acid leaching conditions.

3.2.2. 침출 방식에 따른 금속 침출량 변화

산 침출 시간을 10 sec로 기준을 두고 침출 방식을 Ultrasonic wave와 Hand-Shake로 나누어 Ni, Mo, V의 침출량을 비교해 보았다. Fig. 7을 보면 알 수 있듯이 1 wt% 산 농도에서 SCR 촉매로의 재생에 중요 요소인 V이 Ultrasonic wave 방식에서 많이 침출되었고, Hand-Shake 방식에서 잔류하고 있다는 것을 알 수 있다. 즉 Hand-Shake 방식보다는 Ultrasonic wave 방식이 침적된 금속을 추출하기가 더 용이하다는 것을 보여준다. 이는 사람이 손으로 흔드는 것은

아무리 정교히 한다고 해도 흔드는 강도에 따라 균일성이 문제가 될 수 있으나 초음파의 경우는 초음파를 일정한 강도로 균일하게 적용할 수 있으므로 이러한 결과가 나온 것으로 사료 된다.

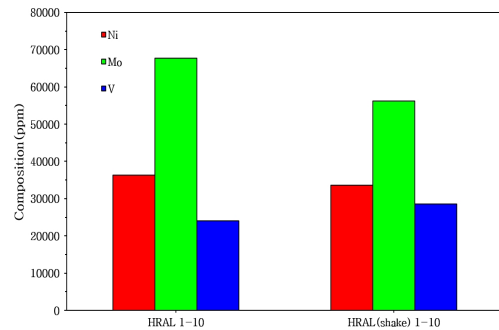


Fig. 7. Amounts of residual metals of catalysts at 1 wt% of acid concentration according to acid leaching methods.

0.5 wt% 산 농도에서 Ultrasonic wave 방식과 Hand-Shake 방식에 따른 침출량 역시 미세하지만 Ultrasonic wave 방식이 더 침출되고 있는 것을 Fig. 8을 통해 확인할 수 있었다.

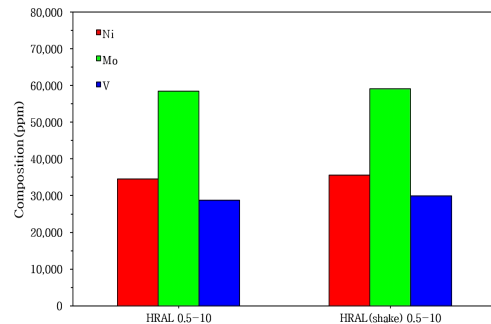


Fig. 8. Amounts of residual metals of catalysts at 0.5 wt% of acid concentration according to acid leaching methods.

3.2.3. 처리 조건에 따른 RHDS 촉매의 탈질 반응 활성 측정 결과 및 고찰

3.2.3.1. 침출 방식에 따른 NOx 저감 성능 비교(1 wt%)

산 농도를 1 wt%로 제조한 산 용액을 10 sec 동안 Ultrasonic wave 방식과 Hand-Shake 방식을 통해 침출된 sample들의 NOx 저감 성능을 비교하여 아래 Fig. 9에 나타내었다.

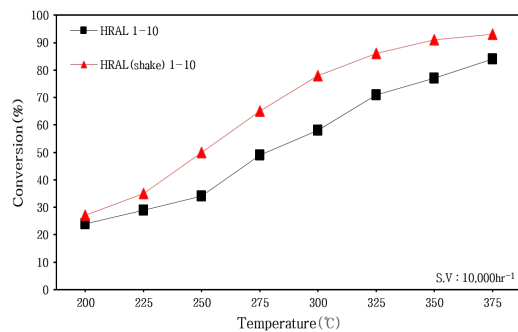


Fig. 9. Results of de-NOx performance of prepared catalysts at 1 wt% of acid concentration according to acid leaching methods.

Ultrasonic wave 세척한 촉매의 최대 NOx 저감 성능은 375 °C에서 84 %를 보여주고, Hand-Shake를 한 촉매의 최대 NOx 저감 성능은 375 °C에서 93 %를 나타내었다. 이 조건에서는 HRAL 1-10이 HRAL(Shake) 1-10보다 높은 NOx 저감 성능을 보임을 확인할 수 있었다.

폐 RHDS 촉매의 경우 비표면적이 약 70 m²/g 정도인데 이는 폐 RHDS 촉매가 침적된 금속 V에 의해 기공이 대부분 막혀 있기 때문이다.[15] 침적된 금속을 산 처리를 통해 제거하여 주변 촉매의 비표면적이 회복되는데 10 sec 동안 Ultrasonic wave 방식으로 초음파로 세정한 것은 더 많은 V를 Hand-Shake 보다 침출시킴으로써 NOx 저감 성능이 낮게 나온 것으로 사료 된다.

3.2.3.2. 침출 방식에 따른 NOx 저감 성능 비교(0.5 wt%)

산 농도를 0.5 wt%로 제조한 산 용액을 10 sec 동안 Ultrasonic wave 방식과 Hand-Shake

방식을 통해 침출된 sample들의 NOx 저감 성능을 비교하여 아래 Fig. 10에 나타내었다.

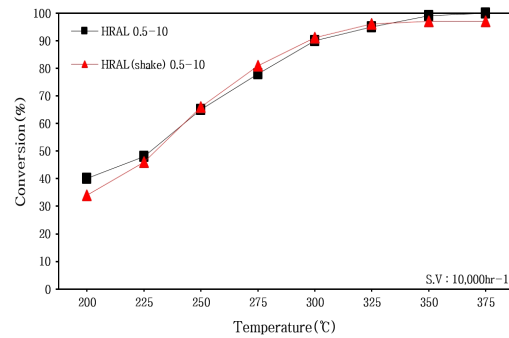


Fig. 10. Results of de-NOx performance of prepared catalysts at 0.5 wt% of acid concentration according to acid leaching methods.

Ultrasonic wave 방식으로 침출된 촉매의 최대 NOx 저감 성능은 375°C에서 99%를 나타내었고, Hand-Shake를 한 촉매의 최대 NOx 저감 성능은 375 °C에서 97 %를 나타내었다.

산 농도 1 wt%에서 Ultrasonic wave 방식이 Hand-Shake 방식에 비해 NOx 저감 성능이 낮음을 확인 하였지만 산 농도 0.5 wt%는 침출 방식에 의한 큰 차이는 없었다. 이는 산의 농도에 따라 V를 더 많이 침출 시킬 수도 있지만 그럴 경우 SCR 촉매로서의 성능은 떨어질 수도 있기 때문에 산의 농도를 조절하여 적절하게 V를 침출해야 함을 알 수 있었다.

3.2.3.3. 상용 SCR 촉매와 제조된 SCR 촉매의 NOx 저감 성능 비교

NOx 저감 성능이 비교적 좋았던 HRAL 0.5-10 촉매와 상용 SCR 촉매를 비교해 보았다. 아래 Fig. 11을 보면 알 수 있듯 HRAL 0.5-10 촉매는 저온인 200~250 °C에서는 상용 촉매보다 낮은 NOx 저감 성능을 보였으나 온도가 올라갈수록 유사한 NOx 저감 성능을 보여주었고 325 °C 이후부터는 상용 SCR 촉매와 거의 차이가 없이 99 %의 NOx 저감 성능을 보여주었다.

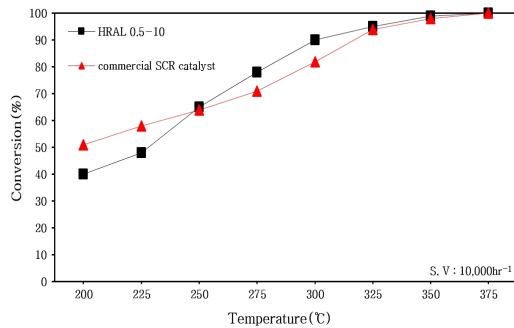


Fig. 11. NO_x Conversion of HRAL 0.5-10 catalyst compared to commercial SCR catalyst.

4. 결 론

본 연구에서는 폐 RHDS 촉매 처리 조건(중질 유분 세정, 고온 배소, 산 침출 처리에 따른 NO_x 저감 성능을 확인하였으며 물성분석 및 반응 실험을 통하여 SCR 촉매로서 이용 가능 여부를 보았다. 본 연구 결과를 통해 아래와 같은 결론에 도달할 수 있었다.

1. 폐 RHDS 촉매의 산 침출 처리(Acid-leaching) 과정에서 HRAL(Shake) 0.5-10, HRAL 1-10, HRAL(Shake) 1-10 촉매보다 HRAL 0.5-10 촉매가 더 안정적인 NO_x 저감 성능을 보였으며, 이를 상용 SCR 촉매와 비교하였을 때 200~250 °C 에서 낮은 저감 성능을 보였으나 325 °C 이후에서 상용 SCR 촉매와 유사한 99 % 의 NO_x 저감 성능을 확인할 수 있었다.
2. XRF 분석을 통해 Ultrasonic wave 침출이 Hand-Shake 침출보다 V 침출 함량이 더 많았다는 사실을 확인할 수 있었다.
3. 본 연구결과 폐 RHDS 촉매를 적절히 처리 하고 이를 이용하여 탈질 SCR 촉매로서의 사용 가능성을 충분히 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임(20193410100050, 저온 탈질 석탄연소 배기가스 처리 신공정 개발)

References

1. H. J. Jo, S. G. Moun, Y. M. Jo, Y. S. Chung, "A Patent Analysis on Impurity Removal and Catalysts for Crude Oil Purification," *Clean Technol*, Vol.16, No.1 pp. 1-11, (2010).
2. A. R. Ware, J. Wei, "Catalytic Hydrodemetallation of Nickel Porphyrins : II. Effects of pyridine and of sulfiding," *J. Catal*, Vol.93, No.1 pp. 122-134, (1985).
3. J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeno, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuvevas, P. Castillo, "The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences", *Catal. Today*, 98(1-2), 19-30(2004).
4. H. K. Park, M. K. Jun, H. L. Koh, "Remanufacturing Technology and Market Situation of Used Chemical Catalyst," *Korean Industrial Chemistry News*, Vol.15, No.5 pp. 14-25, (2012).
5. H. K. Park, "A study of hydrodesulfurization of dibenzothiophene over Mo, CoMo, NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts with various states, and their characterization and kinetic analysis," Ph. D. Thesis, *Chem. Eng. Yonsei Univ. Seoul, Korea*, pp. 30-34, (1994).
6. G. G. Yoon, "Remanufacturing Technology of Used RHDS(Residue Hydrodesulfurization) Catalyst," *Korean Industrial Chemistry News*, Vol.20, No.5 pp. 13-18, (2017).

7. Y. C. Kim, H. Y. Kang, "Status and Strategy on Recycling of Domestic Used Chemical Catalysts" *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 20(3), 3-16(2017).
8. H. S. Shim, H. K. Park, E. S. Ko, K. L. Kim, "A Study of Hydrodemetallation of VO-TPP over CoMo/ γ -Al₂O₃ Catalyst," *J. Ind. Eng. Chem*, Vol.4, No.4 pp. 701-708, (1993).
9. S. S. Kim, S. C. Hong, "The Emission of NO₂ and NH₃ in Selective Catalytic Reduction over Manganese Oxide with NH₃ at Low Temperature," *J. Korean Ind. Eng. Chem*, Vol.18, No.3 pp. 225-261, (2007).
10. J. B. Lee, D. W. Kim, C. Y. Lee, "Deactivation of SCR Catalysts Applied in Power Plants," *Appl. Chem. Eng*, Vol.21, No.1 pp. 104~110, (2010).
11. W. J. Na, H. K. Park, "A Study on the NOx Reduction According to the Space Velocity Variation and Binder Content of Metal foam SCR Catalyst for Cogeneration Power Plant Application," *J. of the Korean Applied Science and Technology*, Vol.36, No.1 pp. 153-164, (2019).
12. S. J. Lee, S. C. Hong, "Deactivation and Regeneration of a Used De-NOx SCR Catalyst for Wastes Incinerator," *J. Ind. Eng. Chem*, Vol.19, No.3 pp. 259-263, (2008).
13. L. Lietti, "Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ de-NOx catalysts by transient methods," *Applied Catalysis B : Environmental*, Vol.10, No.4 pp. 281-297, (1996).
14. W. J. Na, Y. J. Park, H. S. Bang, J. S. Bang, H. K. Park "Effect of SO₂ on NOx Removal Performance in Low Temperature Region over V₂O₅-Sb₂O₃/TiO₂ SCR Washcoated on Metal Foam," *Clean Technol.*, Vol.22, No.2 pp. 132-138, (2016).
15. W. J. Na, H. K. Park, "The Efficiency of NOx Reduction by Regeneration and Wash Coating of Spent RHDH Catalyst," *J. of Oil & Applied Sci.* Vol.35, No.3 pp. 876-885, (2018).