

Se-TiO₂ 지지체를 이용한 V/W/TiO₂ NH₃-SCR 촉매의 반응 특성 연구

이연진 · 원종민* · 안석현** · 홍성창**,†

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *에너지기술연구원 기후변화연구본부 미세먼지연구단
**경기대학교 환경에너지공학과
(2021년 8월 4일 접수, 2021년 8월 27일 수정, 2021년 9월 14일 채택)

The Study of Reaction Characteristics of V/W/TiO₂ Catalyst Using Se-TiO₂ Support On NH₃-SCR Reaction

Yeon Jin Lee, Jong Min Won*, Suk Hyun Ahn** and Sung Chang Hong**,†

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea
*Korea Institute of Energy Research (KIER) Climate Change Research Center Fine Dust Research Center, Daejeon 34129, Korea
**Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea
(Received August 4, 2021; Revised August 27, 2021; Accepted September 14, 2021)

초 록

본 연구는 질소산화물 제거를 위하여 암모니아를 환원제로 사용하는 선택적 촉매 환원법에 있어 지지체에 셀레늄을 첨가하여 300 °C 이하에서 V₂O₅/WO₃/TiO₂의 반응 활성을 증진시키기 위한 실험 및 반응특성 연구를 수행하였다. 졸-겔법으로 Se-TiO₂ 및 TiO₂를 합성하였으며, 이를 지지체로 하여 V₂O₅/WO₃/TiO₂ 및 V₂O₅/WO₃/Se-TiO₂ 촉매를 제조하여 상용 촉매와 반응 활성을 비교하였다. 실험 결과, 졸-겔법으로 합성한 TiO₂를 사용한 촉매의 탈질 효율이 상용 TiO₂를 사용하여 제조한 촉매보다 낮은 결과를 보였으나 셀레늄을 첨가함에 따라 탈질 효율이 증진되었다. 따라서 BET, XRD, Raman, H₂-TPR 및 FT-IR분석을 통하여 셀레늄의 첨가가 촉매의 구조에 미치는 영향을 분석하였으며 셀레늄 첨가에 의한 비표면적의 증가와 단량체 및 복합체 바나듐 종의 형성이 반응 특성에 미치는 영향을 확인하였다.

Abstract

In this study, an experiment and a reaction characteristic study were conducted to enhance the reaction activity of V₂O₅/WO₃/TiO₂ at 300 °C or less by adding selenium to the support, in a selective catalytic reduction method using ammonia as a reducing agent to remove nitrogen oxides. Se-TiO₂ and TiO₂ were synthesized using the sol-gel method, and used as a support when preparing V₂O₅/WO₃/TiO₂ and V₂O₅/WO₃/Se-TiO₂ catalysts. The reaction activity of our catalyst was compared with that of a commercial catalyst. The denitration efficiency of the catalyst using TiO₂ prepared by the sol-gel method was lower than that of the catalyst prepared using commercial TiO₂, but was improved by the addition of selenium. Thus, the effect of selenium addition on the catalyst structure was analyzed using BET, XRD, Raman, H₂-TPR, and FT-IR measurements and the effect of the increase in specific surface area by selenium addition and the formation of monomer and complex vanadium species on reaction characteristics were confirmed.

Keywords: NH₃-SCR, NO_x, Selenium, Catalyst

1. 서 론

18세기 산업화 이후 소규모 생산 체제에서 대량 생산 체제로 접어들게 되면서 에너지 소모가 급증하게 되었고, 에너지 생산을 위해 석탄, 석유, 천연가스 등 다양한 연료가 사용되어져 왔다. 하지만 이러한

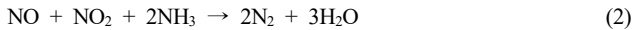
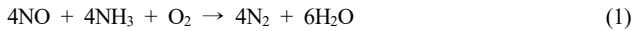
연료들을 사용함으로써 발생하는 배기가스에 포함된 질소산화물, 일산화탄소, 미연 탄화수소 등으로 인한 대기오염이 사회적 이슈로 떠오르게 되었다.

다양한 대기 오염 물질 중 특히 질소산화물은 지구온난화, 산성비, 오존층파괴 및 광화학 스모그를 유발하는 물질로 알려져 있다. 또한 암모니아와 반응하여 2차 미세먼지(PM10) 및 초미세먼지(PM2.5)를 생성할 뿐만 아니라 광화학반응을 통해 광화학 스모그와 같은 대기 유해 물질을 생성하여 더욱 문제가 되고 있다[1].

이에 따라 전 세계적으로 질소산화물에 대한 규제가 강화되고 있는 추세이다. 국내에서는 2020년에 대기관리권역법을 제정하여 오염원

† Corresponding Author: Kyonggi University
Department of Environmental Energy Engineering, Suwon 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9743 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr

마다 질소산화물 배출 허용 총량을 할당하는 총량관리제를 수립하였으며 대기환경보전법을 개정하여 2020년부터 할당량을 초과할 경우 부과금을 지불하게 하도록 하는 대기 배출 부과금 항목에 질소산화물을 추가하여 기존의 농도 규제보다 엄격히 질소산화물을 관리하고 있다. 따라서 점점 강화되는 규제를 만족시키기 위해 현재 사용되고 있는 질소산화물 제거 공정보다 높은 수준의 기술이 요구되고 있다. 여러 질소산화물 제거공정 중에서 널리 적용되고 있는 기술은 질소산화물이 탈질 촉매 상에서 암모니아를 환원제로 이용하여 무해한 질소와 수분으로 전환되는 선택적 촉매 환원법으로 다른 공정과 비교하여 경제적이고 기술적으로도 완성도가 높은 것으로 평가받고 있으며 주반응은 식(1), (2)와 같다[2].



촉매의 개발은 선택적 촉매 환원법에서 운전온도, 공정조건, 활성을 결정짓는 핵심기술로 매우 중요한 부분을 차지한다[3]. 현재 NH_3 -SCR에서는 이산화티타늄(TiO_2)에 바나듐을 담지한 촉매가 주로 사용되고 있다[4]. 바나듐계 촉매는 합성 방법에 따라 촉매의 구조와 활성 금속의 분산도에 영향을 받으며 이는 탈질효율과 밀접한 관련이 있다[5]. Topsoe 등[6]은 Eley-Rideal (E-R) 모델과 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 모델이 공존한다는 Dual SCR 메커니즘을 규명하였다. Dual ERLH 메커니즘은 먼저 기상의 암모니아가 촉매 표면에 흡착하고, 흡착된 암모니아와 기상의 NO가 반응하는 E-R 메커니즘을 따른다. 흡착된 암모니아가 촉매의 활성점에 약하게 흡착된 NO와 반응하는 L-H 메커니즘이 SCR반응의 일부를 차지한다. 이들은 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매상에서 $\text{NH}_3 + \text{NO} + \text{O}_2$ 반응을 통하여 선 흡착된 암모니아와 NO가 반응하면서 촉매 표면이 환원되고 기상의 산소에 의해 환원된 표면이 재산화되면서 반응이 순환한다고 해석하였다. 또한, SCR반응은 표면의 바나듐 종과 산점에서의 반응이 중요하다고 주장하였다. 상용되고 있는 바나듐계 촉매는 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 에 텅스텐을 넣어 제조되며, 300~400 °C의 온도 범위에서 80~100%의 우수한 탈질효율을 나타내고 있다. 하지만 산업체 보일러 및 선박, 자동차 등 다양한 배출원에서 나오는 배가스의 배출 온도인 300 °C 이하에서 급격한 효율 감소의 문제점이 있다[7]. 따라서 저온에서 탈질 효율을 증진시키기 위하여 바나듐 및 텅스텐의 구조 변화를 통한 산점 증진, 산소 이용 및 저장능력 증진 등 다양한 연구가 수행되고 있다. Won 등[8]은 바나듐이 담지되기 전 열처리 온도와 순서를 조절하여 지지체의 비표면적을 제어하였으며 이에 따라 바나듐의 구조가 단량체 바나듐, 고분자 바나듐, 결정화된 바나듐으로 존재하여 반응 활성에 영향을 끼쳤다고 보고하였다. 또한, Cao 등[9]은 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 촉매의 지지체로 TiO_2 -NOs, TiO_2 -NRs, TiO_2 -NTs를 이용하여 탈질 효율을 비교하였으며 이중 TiO_2 -NRs의 넓은 비표면적으로 인하여 활성 site의 분포도가 증가하고 V^{5+} 종의 비중이 높아졌다고 주장하였다. Ha 등[10]은 활성 증진을 위해 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 에 다양한 조촉매를 첨가하였으며 이 중 $\text{Se}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 의 활성이 가장 우수함을 확인하였으나 셀레늄이 첨가되어 촉매의 구조에 미친 영향에 대해서는 언급하지 않았다. 이렇듯 현재 V/W/ TiO_2 촉매에서 활성 금속, 조촉매 및 지지체의 종류, 소성온도, 첨가위치 등을 제어하여 바나듐 구조종을 제어하는 연구는 많이 수행되고 있으나, 지지체의 개질을 통한 바나듐 구조종의 제어에 대한 연구는 미비한 실정이다[2]. 따라서 본 연구에서는 졸-겔법으로 합성한 TiO_2 및 Se-TiO_2 를 이용하여 V/W/ TiO_2 촉매를 제조하였으며 NH_3 -SCR을 수행하여 상용 TiO_2

로 제조한 촉매와 활성을 비교하였다. 또한 셀레늄 첨가를 통한 TiO_2 의 비표면적 제어가 바나듐의 구조종에 미치는 영향에 대하여 확인하기 위해서 XRD, BET, Raman, H_2 -TPR, FT-IR 분석을 수행하였다. 이를 통해 셀레늄 첨가에 따른 촉매의 물리·화학적 특성과 반응 활성간의 상관관계를 도출하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

2.1.1. 졸-겔법을 이용한 TiO_2 제조법

TiO_2 지지체는 Titanium(IV) n-butoxide [TnBT: 97%, sigma aldrich Co., LTD, $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$]를 사용하였고, 질소 분위기에서 합성하였다. 전구물질의 가수분해 및 중합반응 시 급격히 입자가 생성되는 것을 제어하기 위하여 65% HNO_3 와 35% HCHO 의 혼산을 첨가하였다. 구체적으로 먼저 정제수(dilution water)에 산촉매($\text{HNO}_3 + \text{HCHO}$)를 혼합하여 30 min 이상 충분히 희석시킨 후 온도를 85 °C로 승온하여 전구물질을 천천히 적정(dropping)하였다. 전구체의 적정이 후 95 °C로 승온하여 5 h 동안 가온하며 TiO_2 입자의 자기 조립반응을 진행하여 나노입자로 존재하도록 하였다. 이때, 알콜(alcohol)이 충분히 제거되도록 하였다. 조성은 H_2O (40 mole) : IPA (5 mole) : HNO_3 (12.6 mole) + HCHO (9.2 mole) : TnBT(0.5 mole)로 하였고, 이로써 나노 자가조립된 TiO_2 휘발분 5.0 wt.% 이상을 얻게 되었다.

추가적으로, 고성능 촉매를 얻고자 활성금속을 습식반응 처리하여 Se- TiO_2 를 제조하였다. 활성금속으로는 셀레늄(Selenium(IV) Oxide, SeO_2 : 98% sigma aldrich Co., LTD.)을 사용하였다. Se- TiO_2 를 제조하기 위한 방법은 앞과 같으며, 셀레늄 전구물질 적정 후 TnBT 전구물질을 천천히 적정(dropping)하여 나노 자가 조립된 Se- TiO_2 (VERSA TEK. Co.)를 제조하였다. 이렇게 제조된 촉매는 H_2O (40 mole) : IPA (5 mole) : HNO_3 (12.6 mole) + HCHO (9.2 mole) : SeO_2 (0.18mole) : TnBT(0.5 mole)로 존재했다.

2.1.2. V/W/ TiO_2 파우더 촉매 제조법

본 연구에 사용된 촉매는 상용 TiO_2 (millennium Co., DT51)와 졸-겔법으로 합성된 TiO_2 및 Se- TiO_2 에 습윤침법으로 활성금속을 담지하여 제조되었다. 각각의 지지체는 TiO_2 (a), TiO_2 (b), Se- TiO_2 (c)로 표기하였다.

먼저, W/ TiO_2 제조를 위하여 졸-겔법으로 제조된 Se- TiO_2 , TiO_2 및 상용 TiO_2 에 텅스텐을 담지하였다. 텅스텐 전구체로는 ammonium metavanadate hydrate [$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sigma aldrich chemical Co.]를 사용하였으며, TiO_2 에 대한 중량비로 5 wt.%로 계산하여 60 °C로 가열된 증류수에 용해시켰다. 용해된 전구체 용액에 TiO_2 를 담지하여 슬러리(slurry) 상태로 만들어 교반시킨다. 이렇게 제조된 슬러리를 1 h 이상 교반한 후 회전식 진공 증발기(eyela Co., N-N series)를 이용하여 65 °C에서 65 mmHg의 진공 하에서 30 min 이상 수분을 증발시킨다. 그 후 촉매 내 잔여수분을 건조하기 위하여 103 °C dry oven에서 24 h 이상 건조시킨 후 승온속도 10 °C/min으로 tubular furnace (lindberg blue Co.)에서 600 °C까지 승온시켜 공기 분위기로 4 h 소성하였다. 제조된 촉매는 지지체에 따라 W/ TiO_2 (a), W/ TiO_2 (b), W/Se- TiO_2 (c)로 표기하였다.

상기 방법으로 제조한 W/ TiO_2 (a), W/ TiO_2 (b), W/Se- TiO_2 (c)에 바나듐을 담지하기 위하여 W/ TiO_2 에 대한 중량비로 바나듐의 함량을 4 wt.%로 하여 계산한다. 바나듐 전구체는 ammonium metavanadate

(NH₄VO₃, sigma aldrich chemical Co.)를 사용하였으며 이때 ammonium metavanadate는 용해도가 작기 때문에 증류수를 60 °C로 가열하여 용해시킨 후 상온까지 하온한다. 이후, oxalic acid [(COOH)₂, sigma aldrich chemical Co.]를 ammonium metavanadate와 1:1 몰 비로 계산하여 pH 값이 2.5가 될 때까지 완전히 용해시킨다. 이렇게 제조된 용액을 파우더 형태의 W/TiO₂와 혼합하여 슬러리 상태로 하여 1 h 교반한 후, 회전식 진공 증발기(eyela Co. N-N series)를 이용하여 65 °C에서 65 mmHg의 진공 하에서 30 min 이상 수분을 증발시킨다. 그 후 촉매 내 잔여수분을 건조하기 위하여 103 °C dry oven에서 24 h 이상 건조시킨 후 승온속도 10 °C/min으로 tubular furnace에서 400 °C까지 승온시켜 공기 분위기에서 4 h 소성하였다. 이 때, V[4]/W[5]/DT51은 V/W/TiO₂ (a), 졸-겔법으로 제조한 TiO₂를 이용한 V[4]/W[5]/TiO₂는 V/W/TiO₂ (b), 졸-겔법으로 제조한 Se-TiO₂를 이용한 V[4]/W[5]/Se-TiO₂는 V/W/Se-TiO₂ (c)로 명명하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구는 연속 흐름형 고정층 반응기를 사용하여 수행되었으며, 실험 장치의 모식도를 Figure 1에 나타내었다. 가스 주입부에서 반응기에 공급되는 가스는 NO, N₂, O₂, NH₃이며 MFC (mass flow controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한, 수분을 공급하기 위하여 이중 jacket 형태의 bubbler를 통해 N₂를 기폭(aeration)하여 수분을 함유하여 반응기에 주입되도록 하였다. 이 때 공급되는 양을 일정하게 유지하기 위하여 이중 jacket 형태의 bubbler 외부에 순환장치(circulator)를 이용하여 40 °C의 물을 순환시켰다. 공급되는 수분의 응축을 방지하고 가스가 균일하게 혼합되도록 heating band를 감아 180 °C로 일정하게 유지하였으며, 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스관으로 하였다.

반응기는 내경 8 mm, 외경 10 mm, 높이 650 mm인 석영관으로 제작하였으며 석영 솜을 사용하여 촉매층을 고정하였다. 가스 유입부분의 온도를 측정하기 위하여 촉매층 상부에 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기로 반응기의 온도를 조절하였다.

본 연구의 실험 조건은 Table 1에 나타내었다. N₂ balance 하에서 NO, NH₃, O₂ 가스를 혼합하여 반응부로 유입시켰으며, 이때 NOx와 NH₃ 농도는 200 ppm, 산소 농도는 8 vol.%의 농도로 고정하였다. 탈질 성능 비교 시 확산에 의한 영향을 최대한 배제하기 위하여 공간속도(space velocity; S.V.)는 60,000 h⁻¹, 입자 크기는 300~650 μm로 조절하였다. 수분의 주입량은 전체 가스량의 6 vol.%로 하였다.

실험을 수행하기 위하여 먼저 제조한 V/W/TiO₂ 촉매를 일정한 크기로 체가름(sieving)하여 석영관에 충전하였다. 그 후, 촉매의 안정화를 위해 400 °C의 공기 분위기에서 30 min 동안 전처리하였다. 전처리 후, 일정 농도의 NO, NH₃, O₂, N₂, H₂O를 반응기 내로 주입하여 정상상태(steady-state)에 도달하였을 때 반응물과 생성물의 가스 농도를 측정하였다. 이 때, NO의 경우 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, fuji electric Co.), NO₂의 경우 반응기 촉매층 후단에서 검지관(9L, gas tec. Co.)을 이용하여 측정하였다. N₂O의 농도는 비분산 적외선 가스 분석기(ZKJFY06, fuji electric Co.)를 이용하여 측정하였고 암모니아의 경우 검지관(3M, 3La, 3L, gas tec. Co.)을 사용하여 측정하였다. 모든 가스는 분석기로 유입되기 전에 칠러(chiller) 내 콜드 트랩(cold trap)을 통하여 수분을 제거하였다. 반응기온도는 150~350 °C로 하여 온도에 따른 NH₃-SCR 탈질 반응실험을 수행하였다. 각 촉매의 반응 효율성은 NOx conversion (%)로 나타내었으며, 식 (3)과 같이 정의하였다.

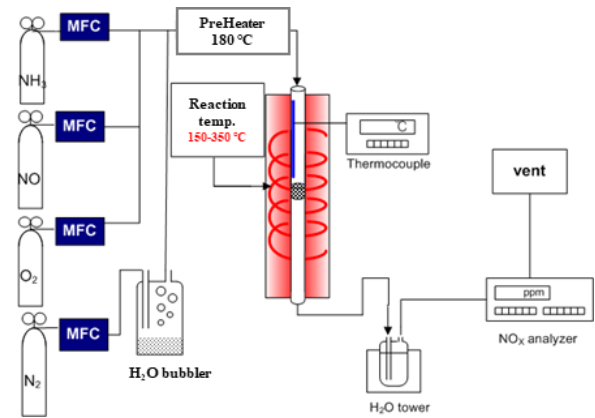


Figure 1. Schematic diagram a fixed bed SCR reaction system.

Table 1. Experimental Condition in a Fixed Bed Reactor

Temperature (°C)		150~350
Inlet gas conc. (N ₂ balance)	NOx (ppm)	200
	NH ₃ /NOx ratio	1.0
	O ₂ (%)	8.0
	H ₂ O (%)	6.0
	Space velocity (hr ⁻¹)	Powder type

NOx conversion (%)

$$= \frac{C_{\text{inlet NOx}} - C_{\text{outlet NO}} - C_{\text{outlet NO}_2} - 2C_{\text{outlet N}_2\text{O}}}{C_{\text{inlet NOx}}} \times 100 \quad (3)$$

2.3. 촉매의 특성 분석

2.3.1. BET (Brunauer Emmett Teller)

촉매의 비표면적 및 표면기공(pore size) 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C 모델을 사용하였으며 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하여 비표면적을 산출하였다. 공극도 분포(Pore size distribution)는 Kelvin식을 통해 유체의 메니스커스(meniscus)의 평균반경과 상대압력에서의 흡착 층의 두께를 이용하여 미세공의 크기(size)를 계산하는 방법인 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)법에 의하여 계산하였다. 이 때 각각의 시료는 110 °C에서 3~5 h 동안 진공 상태로 가스를 제거한 후 분석하였다.

2.3.2. XRD (X-ray diffraction)

V/W/TiO₂ 촉매의 결정상 구조를 보기위해 XRD 분석을 수행하였다. XRD pattern은 X'pert PRO MPD (Panalytical Co.)로 분석하였다. 방사선원(Radiation source)으로 Cu Ka ($\lambda = 0.1506$ nm)가 사용되었고, 주사 속도는 $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ 의 범주에서 6 °/min으로 하여 측정하였다.

2.3.3. Raman

촉매의 구조적 특징을 분석하기 위하여 Raman spectroscopy 분석을 수행하였다. Raman spectra는 HORIBA JOBIN YVON Co.의 LabRAM HR UV/Vis/NIR 모델을 이용하여 수집하였다. Laser Power는 300 mW 이고 Scan은 100, Resolution은 10 cm⁻¹로 설정하였다.

2.3.4. H₂-TPR (H₂-Temperature Programmed Reduction)

촉매의 구조 해석 및 환원능력을 확인하기 위하여 H₂-TPR 분석을 수행하였다. 분석기는 2920 Autochem (Micromeritics)을 사용하였으며, 농도측정을 위한 검측기(detector)는 TCD (Thermal Conductivity Detector)를 사용하였다. 먼저 100 µm 이하로 분쇄된 촉매를 0.3 g 충전한 후, 촉매표면의 수분 및 불순물을 제거하고 촉매를 활성화시키기 위해서 5 vol.% O₂/He을 50 cc/min 흘리며 400 °C까지 10 °C/min으로 승온한 후 30 min 유지하였다. 이후 60 °C로 하온한 후 10 vol.% H₂/Ar 가스를 공급하면서 촉매표면의 흡·탈착상태를 안정화시키고 환원분위기로 만들었다. 다음으로, 10 vol.% H₂/Ar 가스를 50 cc/min을 지속적으로 흘리며 10 °C/min의 승온 속도로 800 °C까지 승온하며 TCD로 소모된 H₂의 농도를 확인하였다.

2.3.5. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer)

촉매의 표면반응을 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였다. FT-IR 분석은 Thermo Fisher Co.의 iS10 FT-IR를 이용하여 수행되었으며, 고체의 반사율(reflectance)을 분석하기 위해 DR (Diffuse Reflectance) 400 accessory를 사용하였다. DR 측정을 위한 plate로 KBr window, CaF₂를 사용하였으며, MCT (Mercury Cadmium Telluride) detector를 사용하여 스펙트라(spectra)를 확인하였다. 분석에 사용된 모든 촉매는 온도 제어 장치(controller)가 설치된 in-situ chamber의 sample pan안에 rod를 이용하여 ground되었다. 수분 및 불순물의 영향을 배제하기 위하여 공기 분위기로 400 °C에서 30 min 동안 전처리하였다. 촉매의 스펙트라를 수집하기 위하여 미리 전처리된 sample의 single-beam spectrum을 background로 측정하였고, 모든 분석은 auto scan 및 4 cm⁻¹의 resolution에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 셀레늄첨가에 따른 V/W/TiO₂ 촉매의 NH₃-SCR 활성

본 연구에서는 V/W/TiO₂ 촉매의 표면 바나듐 구조를 제어하기 위하여 지지체로 셀레늄을 첨가한 TiO₂, 졸-겔법으로 제조한 TiO₂ 및 상용 TiO₂를 사용하여 NH₃-SCR을 수행하였으며 해당 실험의 결과를 Figure 2에 나타내었다.

실험결과, 300 °C 이상에서는 모든 촉매의 탈질 효율이 100%를 나타내었지만 250 °C를 기준으로 V/W/Se-TiO₂ (c)는 100%의 활성을 유

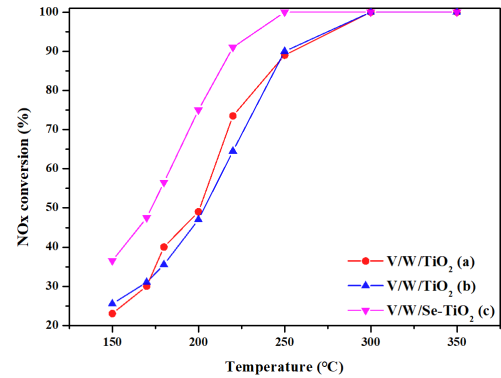


Figure 2. The effect of reaction temperature on reaction over various catalysts (NO : 174 ppm, NO₂ : 20 ppm, NH₃/NO_x : 1.0, O₂ : 8 vol.%, H₂O : 6 vol.%, S.V : 120,000h⁻¹).

지한 반면 V/W/TiO₂ (a)는 89%, V/W/TiO₂ (b)는 90%의 활성을 나타냈다. 220 °C에서 V/W/Se-TiO₂ (c)는 91%로 높은 활성을 유지했지만 V/W/TiO₂ (a)는 73.5%, V/W/TiO₂ (b)는 64.5%로 활성이 감소하였다. 또한, 200 °C에서 V/W/Se-TiO₂ (c)는 70%의 활성을 나타냈지만 V/W/TiO₂ (a)는 49%, V/W/Se-TiO₂ (c)는 47%의 낮은 활성을 나타내었다. 이를 통하여 졸-겔법으로 제조한 TiO₂의 경우 V/W/TiO₂ (a)와 비교하여 질소산화물 제거 성능이 더 낮거나 비슷한 경향을 보이지만, 셀레늄을 첨가함으로써 300 °C 이하에서 반응활성이 증진되는 것을 확인하였다.

3.2. V/W/TiO₂ 촉매의 셀레늄 첨가에 따른 구조적 특성

Peng 등[11]은 NH₃-SCR 탈질효율에 바나듐의 다양한 구조가 영향을 미칠 수 있다고 언급하였으며, Won 등[8]은 바나듐이 담지되기 전 지지체의 비표면적을 제어함에 따라 바나듐의 분산도를 제어할 수 있다고 주장하였다. 또한 He와 Ganjkanlou 등[12,13]에 따르면 바나듐 기반 촉매는 바나듐이 저온에서 단량체(monomeric) 종보다 중합체(polymeric) 종으로 존재할 때 표면 바나듐 사이의 거리가 인접하게 되어 V-O-V 결합(coupling) 효과로 인해 산화·환원 부위의 재생을 위한 반응 경로를 단축할 뿐만 아니라 촉매 사이클의 전체 반응 장벽을 감소시켜 고활성에 기여한다고 보고되고 있다. 따라서 본 절에서는 TiO₂ 개질을 통한 촉매의 구조적 변화를 확인하였다.

Table 2. BET Properties of TiO₂, W/TiO₂ and V/W/TiO₂ Catalysts

TiO ₂ Supports	Catalyst properties		
	BET (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Mean pore diameter (nm)
TiO ₂ (a)	87.00	0.04	2.99
TiO ₂ (b)	45.42	0.15	13.73
Se-TiO ₂ (c)	551.27	0.48	3.59
W/TiO ₂ (a)	70.10	0.38	22.01
W/TiO ₂ (b)	26.25	0.15	24.31
W/Se-TiO ₂ (c)	86.34	0.39	14.27
V/W/TiO ₂ (a)	63.29	0.33	20.88
V/W/TiO ₂ (b)	16.37	0.11	28.68
V/W/Se-TiO ₂ (c)	79.14	0.33	17.01

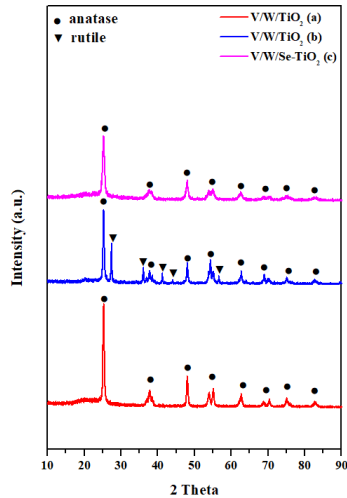


Figure 3. XRD patterns of the various V/W/TiO₂ catalysts.

먼저, 셀레늄의 첨가가 촉매의 비표면적에 미치는 영향을 확인하기 위하여 BET 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

BET 분석결과, 졸-겔법으로 제조한 TiO₂의 경우 TiO₂ (a)의 비표면적인 87 cm²/g와 비교하여 45.427 cm²/g로 매우 작게 확인되었다. 반면, TiO₂에 셀레늄을 첨가함에 따라 TiO₂ (b)와 비교하여 비표면적이 45.427 cm²/g에서 551.27 cm²/g으로 크게 증가되었으며 이후, 텅스텐과 바나듐이 담지 되어 소성 과정을 거친 후에도 각각 86.34 cm²/g, 79.14 cm²/g으로 세 촉매 중 비표면적이 가장 큰 것을 확인하였다. 또한, V/W/TiO₂ (a) 및 V/W/TiO₂ (b)의 평균 기공 직경인 20.889 nm, 28.685 nm와 비교하여 V/W/Se-TiO₂ (c)의 평균 기공 직경이 17.01 nm로 작게 관찰되었다. Kumar 등[14]은 facile one-pot two-step strategy으로 C₃N₄에 셀레늄을 도핑하였으며, 이때 Se의 도핑 및 SeO₂의 첨가에 의하여 기공이 형성되어 넓은 기공 크기 분포(broad pore-size distribution)가 관찰되었으며 셀레늄을 첨가함으로써 비표면적이 12.01 m²/g에서 75.6 m²/g으로 증가하였다고 언급하였다. 따라서 셀레늄이 첨가됨에 따라 미세 기공을 형성하여 총 기공 부피 및 비표면적을 크게 증진시켰으며 기공 지름을 감소시켰다고 판단하였다.

이러한 비표면적의 변화는 바나듐 구조종의 변화를 야기할 수 있다고 알려져 있다. Giakoumelou 등[15]에 의하면 적정 VOx 표면 밀도(surface density) 이상의 바나듐이 첨가될 경우 촉매표면에 생성된 바나듐의 원자 간 거리가 매우 가까워져 열처리 공정을 거치며 agglomeration 현상이 발생하고 결정성이 증가된 crystalline VOx 종이 생성되어 촉매의 환원 능력을 억제하여 전체 NH₃-SCR의 탈질 효율을 감소시킨다고 보고하였다. 또한, Ganikhanlou 등[13]은 VOx-TiO₂ 촉매의 탈질효율이 중합체 바나듐 종의 형성에 좌우된다고 주장하였다. 따라서 셀레늄의 첨가가 촉매의 구조적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 XRD, Raman 분석을 수행하여 각각 Figure 3, Figure 4에 나타내었다.

XRD 분석 결과, anatase TiO₂에 해당하는 25°, 38°, 48°, 53°, 55°, 62°, 68°, 70°, 75°, 82° 피크가 모든 촉매에서 관찰되었다. V/W/TiO₂ (a)에 비하여 V/W/Se-TiO₂ (c)의 intensity가 작게 확인되었으며 이는 비표면적의 증가와 입자 크기의 감소에 의한 것으로 판단된다[16]. TiO₂ 피크 외에 활성금속으로 사용된 바나듐, 텅스텐 및 셀레늄의 피크는 낮은 함량으로 인해 관찰되지 않았다[17]. 다만, 탈질효율이 낮았던 V/W/TiO₂ (b)의 경우 27°, 36°, 41°, 44°, 56°에서 rutile TiO₂ 피

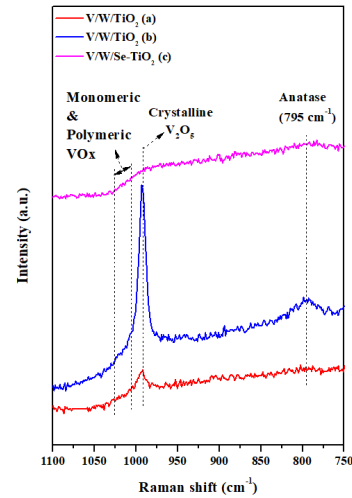


Figure 4. Raman spectra of V/W/TiO₂ catalysts.

크가 추가로 관찰되었다. TiO₂는 바나듐에 의해 anatase 상에서 rutile 상으로 상전이가 일어날 수 있다고 알려져 있으며, 상전이가 발생하면 표면에서 벌크종의 생성으로 활성 부위가 제거되기 때문에 반응 기체에 접근할 수 없어 촉매 활성이 감소된다[18]. 따라서 TiO₂가 anatase TiO₂ 뿐만 아니라 rutile TiO₂로 존재하여 활성이 저하되었을 것으로 판단된다[19,20].

TiO₂ 표면에 분산된 바나듐 구조를 보다 명확하게 확인하기 위하여 Raman 분석을 수행하여 Figure 4에 나타내었다. 분석 결과 셀레늄을 첨가하지 않은 V/W/TiO₂ (a), V/W/TiO₂ (b) 촉매의 경우 994 cm⁻¹에서 crystalline V₂O₅에 해당하는 피크가 검출되었으며[15], 특히 V/W/TiO₂ (b) 촉매는 해당 피크가 매우 크게 성장한 것을 확인하였다. Crystalline V₂O₅는 바나듐 loading이 적정 이상의 표면 밀도를 초과할 때만 나타난다고 알려져 있기 때문에[21], 이는 비표면적 감소 및 TiO₂ 결정화도의 증가에 따라 바나듐에 영향을 크게 미친 것으로 판단된다. 반면, 셀레늄이 첨가된 V/W/Se-TiO₂ (c)의 경우 V/W/TiO₂ (b) 촉매와 비교하여 crystalline V₂O₅에 해당하는 피크의 성장이 작게 관찰되었으며, 이러한 결과는 셀레늄이 첨가되어 비표면적이 증가함에 따라 상대적으로 crystalline VOx 종의 생성이 억제되었기 때문으로 판단된다. 또한, 세 촉매 모두 단량체 바나듐 종과 중합체 바나듐 종에 해당하는 1,010~1,027 cm⁻¹에서 피크가 관찰되었다[22]. 따라서 셀레늄이 첨가되어 비표면적이 증가하고 기공 크기가 작아짐에 따라 anatase TiO₂에서 rutile TiO₂로의 상전이 및 crystalline V₂O₅의 생성을 억제하였으며 바나듐이 중합체 및 단량체로 존재함을 확인하였다.

촉매의 활성은 일반적으로 촉매의 환원 특성과 밀접한 관련이 있다. 합성된 촉매의 활성과 선택성은 H₂-TPR에서 저온 환원 피크를 특징으로 하는 고분산된 VOx 종에 기인하며 고온 환원 피크에 반영된 중합체 및 벌크형 바나듐 산화물종의 존재는 활성을 감소시킨다고 알려져 있다[23]. 따라서 바나듐 산화물 종의 환원 거동에 대한 셀레늄의 영향을 조사하기 위해 H₂-TPR 분석을 수행하여 Figure 5에 나타내었다.

H₂-TPR 분석 결과 V/W/TiO₂ (a) 촉매는 472 °C, V/W/TiO₂ (b) 촉매는 483 °C, V/W/Se-TiO₂ (c) 촉매는 461 °C에서 Ti-O-V 결합에 의해 발생하는 환원 피크가 검출되었다[24]. 이 때, crystalline V₂O₅가 생성되지 않은 촉매일수록 이 환원 피크가 저온으로 이동하는 경향이 나타났다. 피크가 저온으로 이동할수록 중합체 바나듐으로 존재한다고 알려져 있어 반응 활성이 우수한 V/W/Se-TiO₂ (c)의 경우 바나듐이 중

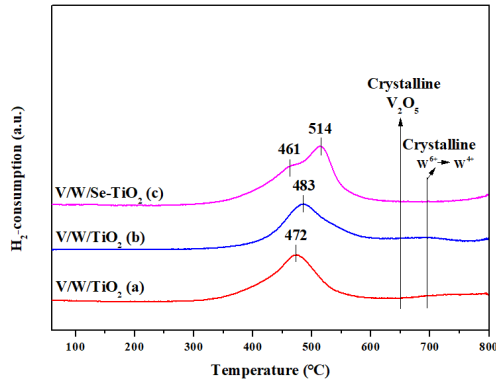


Figure 5. H_2 -TPR profiles of various V/W/TiO₂ catalysts.

합체 종으로 지배적으로 존재하는 것으로 판단된다[24]. 또한, V/W/TiO₂ (a)와 V/W/TiO₂ (b)에서 648–698 °C에서 검출된 완만한 피크는 crystalline V₂O₅ 및 W⁶⁺의 W⁴⁺로의 환원 피크로 알려져 있다[25,26]. Raman에서 crystalline V₂O₅가 크게 관찰된 것과 반대로, intensity가 작게 측정되었는데 이는 crystalline 종이 TiO₂의 표면산소와 결합하지 않아 환원될 수 있는 산소의 양이 적기 때문인 것으로 판단된다. 또한, V/W/Se-TiO₂ (c)에서 TiO₂에 첨가된 셀레늄의 환원에 의한 피크가 514 °C에서 관찰되었다[27]. 본 절에서 수행된 H₂-TPR 분석 결과 V/W/Se-TiO₂ (c) 촉매에서 셀레늄과 바나듐 사이의 직접적인 결합은 확인 할 수 없었지만 바나듐이 단량체 혹은 중합체로 존재하여 반응 활성화에 유리하게 작용하였으며 셀레늄이 첨가되어 바나듐과의 결합 보다는 TiO₂와 결합을 하였을 것으로 판단된다.

3.3. V/W/TiO₂ 촉매의 셀레늄 첨가에 따른 반응 활성 영향 연구

촉매 상에 흡착된 암모니아는 Lewis 산점에 흡착된 암모니아 형태와 NH₄⁺의 이온 형태로 흡착되는 Bronsted 산점으로 구분될 수 있다. Lewis 산점에 흡착된 NH₃는 Bronsted acid site에 흡착된 NH₄⁺와 비교하여 흡착세기가 강하며 열적으로 안정된 특성을 가지고 있으며 Bronsted acid site의 경우 우수한 반응성으로 저온 SCR의 반응 활성 인자로 알려져 있다[28]. 따라서 NH₃-SCR 반응 특성을 확인하기 위하여 NH₃-DRIFT 및 NO-DRIFT를 수행하여 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)는 NH₃-DRIFT를 수행한 결과이고, Figure 6(b)는 NO-DRIFT를 수행한 결과이다.

먼저, NH₃-DRIFT 분석을 위하여 V/W/TiO₂ (a), V/W/TiO₂ (b) 및 V/W/Se-TiO₂ (c) 촉매를 220 °C에서 1,000 ppm NH₃/Ar 조건 하에 30 min 동안 흡착시켜 촉매 표면의 변화를 관찰하였다. 분석결과 촉매상에 다양한 흡착종들이 형성되었으며 3,644, 3,368, 3,252, 3,160, 1,668, 1,604, 1,490, 1,420 cm⁻¹에서 피크가 검출되었다. 반응활성이 저조한 V/W/TiO₂ (b) 촉매의 경우 다른 3가지 촉매에 비해 Bronsted, Lewis 산점에 대한 intensity가 크게 감소하는 경향을 보인 반면 V/W/TiO₂ (a), V/W/Se-TiO₂ (c) 2가지 촉매에 대해서는 Bronsted, Lewis 산점에 대한 흡착 특성이 비슷하게 나타났다. 3,644 cm⁻¹의 음피크는 NH₄⁺ 흡착종에 의해 소모된 표면 OH⁻ 피크이며 1,668, 1,420 cm⁻¹ 피크는 Bronsted acid site에 흡착된 NH₄⁺에 해당하며 1,604 cm⁻¹에서 검출된 피크는 Lewis acid site에 흡착된 암모니아 종으로 알려져 있다[29]. 이때, 다른 촉매들에 비해 셀레늄을 첨가한 촉매에서 Bronsted, Lewis 산점이 모두 증가했으며, 1482 cm⁻¹에서 새로운 피크가 관찰되었다. 이 피크의 경우 셀레늄의 첨가에 의해 생성된 Lewis 산점에 해당한다[30].

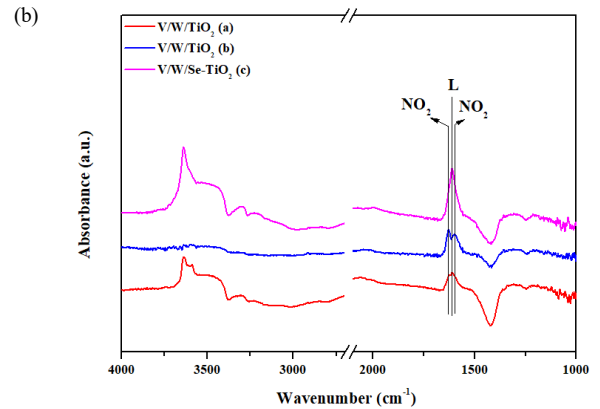
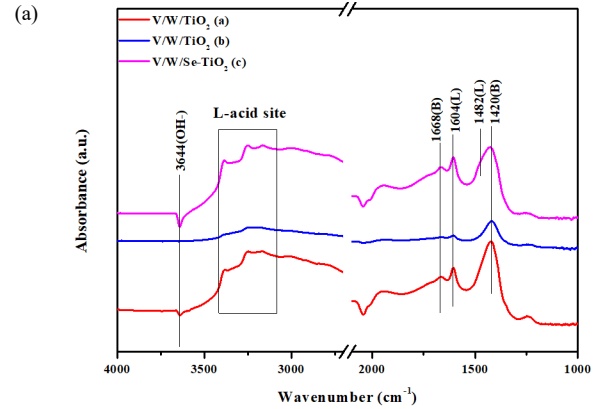


Figure 6. (a) NH₃-DRIFT spectra of various V/W/TiO₂ catalysts exposed to 1,000 ppm NH₃ for 30 min at 220 °C. (b) NO-DRIFT spectra of various V/W/TiO₂ catalysts exposed to 1,000 ppm NO+O₂ for 30 min at 220 °C.

다음으로, NO에 대한 흡착종 차이를 비교하기 위하여 V/W/TiO₂ (a), V/W/TiO₂ (b), V/W/Se-TiO₂ (c) 3개의 촉매에 대한 NO-DRIFT를 수행하였다. NO의 흡착이 진행됨에 따라 1,632, 1,610, 1,599 cm⁻¹에서 피크가 검출되었다. 1,632, 1,599 cm⁻¹은 NO₂ 흡착종에 해당하며 1,610 cm⁻¹은 Lewis 산점에 해당한다[31]. V/W/Se-TiO₂ (c)를 제외한 촉매의 경우 NO₂에 해당하는 1,632, 1,599 cm⁻¹ 피크의 성장이 상대적으로 높게 관찰된 반면, V/W/Se-TiO₂ (c)에서는 1,610 cm⁻¹에 해당하는 Lewis 산점의 성장이 두드러지게 발견되었다. 이는 앞서 수행한 NH₃-DRIFT에서 셀레늄이 첨가됨에 따라 Lewis 산점이 증가된 것과 일치하는 결과이다.

결과적으로 촉매에 셀레늄이 첨가됨에 따라 새로운 Lewis 산점이 생성될 뿐만 아니라 Lewis 및 Bronsted 산점이 증가하여 촉매 표면의 NH₃ 및 NH₄⁺의 흡착특성변화를 일으킴을 확인하였다. 활성 실험 결과와 비교하였을 때, 산점의 intensity가 클수록 반응 활성이 좋은 경향을 보였다. 따라서 산점의 증가가 SCR 반응 활성 증진의 요인으로 작용하고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 졸-겔법을 사용하여 TiO₂ 및 Se-TiO₂를 합성하였으며, 바나듐계 상용 촉매로 알려진 V/W/TiO₂를 제조하여 상용 TiO₂를 이용한 V/W/TiO₂와 비교하여 NH₃-SCR 탈질 실험 및 촉매 특성에 미

치는 영향을 확인하였다. 해당 연구에 관한 결론은 아래와 같다.

1. 셀레늄이 첨가된 TiO₂는 촉매 제조 과정에서 셀레늄이 첨가됨에 따라 미세기공을 형성하여 상용 TiO₂ 및 졸-겔법으로 제작한 TiO₂와 비교하여 총 기공 부피 및 비표면적을 크게 증진시켰고, 지지체의 비표면적이 증가함에 따라 열처리 공정에서 agglomeration 현상이 발생하는 것이 억제되어 crystalline V₂O₅의 생성을 방해하는 것을 확인하였다. 또한, 바나듐 구조종이 단량체 중 뿐만 아니라 중합체 중으로 지배적으로 존재하여 반응에 유리하였을 것으로 판단된다.
2. 반응 활성이 가장 낮았던 V/W/TiO₂ (b)의 경우 TiO₂의 낮은 비표면적으로 인해 열처리 과정에서 결정화된 바나듐 종이 생성되고 TiO₂가 준안정성(metastable)인 anatase 에서 rutile 형태로 상전이 가 발생하여 촉매의 산화·환원 반응을 억제하여 SCR 효율을 감소시킨 것으로 판단된다. 이를 통하여 셀레늄의 첨가가 바나듐의 구조종에 영향을 미치며, 바나듐의 구조종이 고분자 형태로 존재할 때 반응활성이 우수함을 확인하였다.
3. 셀레늄을 첨가한 V/W/Se-TiO₂ (c)는 V/W/TiO₂ 에 비하여 250 °C 이하의 온도에서 우수한 탈질 성능을 나타내었다. 이러한 결과는 셀레늄이 첨가됨에 따라 Lewis 산점과 Bronsted 산점이 증가하고 새로운 Lewis 산점이 생성됨에 따라 촉매 표면의 NH₃ 및 NH₄⁺의 흡착특성변화가 발생했기 때문으로 판단된다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원(KIER)의 주요사업(C0-2425)을 재원으로 수행한 연구과제의 결과입니다.

References

1. J. H. Kim, Atmospheric Acidic Deposition: State of Acid Rain in Korea and the World, *Korean J. Ecology*, **28**(3), 169-180 (2005).
2. J. Zhang, X. Li, P. Chen, and B. Zhu, Research status and prospect on vanadium-based catalysts for NH₃-SCR denitration, *Materials*, **11**, 9, 1632 (2018).
3. Z. Qi, S. Li, and X. Guo, Development, Application and Direction of Development of Urea SCR, *Int. J. Multimedia Ubiquitous Eng.*, **11**(6), 131-142 (2016).
4. D. W. Kwon, K. H. Park, and S. C. Hong, The influence on SCR activity of the atomic structure of V₂O₅/TiO₂ catalysts prepared by a mechanochemical method, *Appl. Catal. A-Gen.*, **451**, 227-235 (2013).
5. C. A. Carrero, C. J. Keturakis, A. Orrego, R. Schomäcker, and I. E. Wachs, Anomalous reactivity of supported V₂O₅ nanoparticles for propane oxidative dehydrogenation: influence of the vanadium oxide precursor, Structural determination of supported V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts by in situ Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, *Dalton Trans.*, **42**, 12644-12653 (2013).
6. N. Y. Topsoe, H. Topsoe, and J. A. Dumesic, Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitric-Oxide by Ammonia: I. Combined Temperature-Programmed in-Situ FTIR and On-line Mass-Spectroscopy Studies, *J. Catal.*, **151**(1), 226-240 (1995).
7. L. J. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E.

- Giamello, and F. Bregani, Reactivity and physicochemical characterization of V₂O₅-WO₃/TiO₂ De-NOx catalysts, *J. Catal.*, **155**, 117-130 (1995).
8. J. M. Won, M. S. Kim, and S. C. Hong, Effect of vanadium surface density and structure in VOx/TiO₂ on selective catalytic reduction by NH₃, *Korean J. Chem. Eng.*, **35**, 2365-2378 (2018).
9. J. Cao, W. Liu, K. K. Kang, L. Chen, X. Qiao, and X. Yao, Effects of the morphology and crystal-plane of TiO₂ on NH₃-SCR performance and K tolerance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst, *Appl. Catal. A-Gen.*, **623**, 118285 (2021).
10. H. P. Ha, M. P. Reddy, P. A. Kumar, K. J. Lee, and S. H. Jung, SO₂ resistant antimony promoted V₂O₅/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR of NOx at low temperatures, *Appl. Catal. B-Environ.*, **78**, 301-308 (2008).
11. Y. Peng, C. Wang, and J. Li, Structure-activity relationship of VOx/CeO₂ nanorod for NO removal with ammonia, *Appl. Catal. B-Environ.*, **144**, 538-546 (2014).
12. G. He, Z. Lian, Y. Yu, Y. Yang, K. Liu, X. Shi, Z. Yan, W. Shan, and H. He, Effect of treatment atmosphere on the vanadium species of V/TiO₂ catalysts for the selective catalytic reduction of NOx with NH₃, *Catal. Sci. Technol.*, **10**, 311-314 (2020).
13. Y. Ganjikhanelou, T. V. W. Janssens, P. N. R. Vennestrom, L. Mino, M. C. Paganini, M. Signorile, S. Bordiga, and G. Berlier, Location and activity of VOx species on TiO₂ particles for NH₃-SCR catalysis, *Appl. Catal. B-Environ.*, **278**(5), 119337 (2020).
14. A. Kumar, R. K. Yadav, N. J. Park, and J. O. Baeg, Facile One-Pot Two-Step Synthesis of Novel in Situ Selenium-Doped Carbon Nitride Nanosheet Photocatalysts for Highly Enhanced Solar Fuel Production from CO₂, *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**(1), 47-54 (2018).
15. I. Giakoumelou, C. Fountzoula, C. Kordulis, and S. Boghosian, Molecular structure and catalytic activity of V₂O₅/TiO₂ catalysts for the SCR of NO by NH₃: In situ Raman spectra in the presence of O₂, NH₃, NO, H₂, H₂O, and SO₂, *J. Catal.*, **239**, 1-12 (2006).
16. K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM, *Kasetsart J.*, **42**(5), 357-361 (2008).
17. S. S. R. Putluru, L. Schill, A. Godiksen, R. Poreddy, S. Mossin, A. DegnJensen, and R. Fehrmann, Promoted V₂O₅/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures, *Appl. Catal. B-Environ.*, **183**, 282-290 (2016).
18. M. V. M. Huerta, J. L. G. Fierro, and M. A. Banares, Monitoring the states of vanadium oxide during the transformation of TiO₂ anatase-to-rutile under reactive environments: H₂ reduction and oxidative dehydrogenation of ethane, *Catal. Commun.*, **11**(1), 15-19 (2009).
19. I. A. Alhomoudi and G. Newaz, Residual stresses and Raman shift relation in anatase TiO₂ thin film, *Thin Solid Films*, **517**, 4372-4378 (2009).
20. A. A. Gribb and J. F. Banfield, Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂, *Am. Miner.*, **82**, 717-728 (1997).
21. S. C. Su and A. T. Bell, A Study of the Structure of Vanadium Oxide Dispersed on Zirconia, *J. Phys. Chem. B*, **102**(36), 7000-7007 (1998).
22. M. A. Banares, M. O. G. Perez, J. L. G. Fierro, and G. G. Cortez, Raman spectroscopy during catalytic operations with on-line activity measurement (operando spectroscopy): a method for understanding the active centres of cations supported on porous materi-

- als, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3337-3342 (2002).
23. R. Bulanek, H. S. Yang, P. Knotek, and L. Capek, Effect of the nature and the distribution of vanadium Species on the catalytic behavior of vanadium-based silica catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **174**, 1295-1298 (2008).
 24. Z. Ma, X. Wu, Y. Feng, Z. Si, D. Weng, and L. Shi, Low-temperature SCR activity and SO₂ deactivation mechanism of Ce-modified V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst, *Prog. Nat. Sci.*, **25**, 342-352 (2015).
 25. H. Li, X. Yi, J. Miao, Y. Chen, J. Chen, and J. Wang, Improved Sulfur Resistance of Commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR Catalyst Modified by Ce and Cu, *Catalysts*, **11**(8), 906-921 (2021).
 26. X. Liu, X. Wu, T. Xu, D. Weng, Z. si, and R. Ran, Effect of silica additive on the NH₃ SCR activity and thermal stability of a V₂O₅/WO₃ TiO₂ catalyst, *Chin. J. Catal.*, **37**, 1340 (2014).
 27. L. Casagrande, L. Litti, I. Nova, P. Forzatti, and A. Baiker, SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-MoO₃ catalysts: reactivity and redox behavior, *Appl. Catal. B-Environ.*, **22**, 63-77 (1999).
 28. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, and F. Berti, Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: a review, *Appl. Catal. B-Environ.*, **18**, 1-36 (1998).
 29. L. Lietti, I. Nova, G. Ramis, L. Dallacqua, G. Busaca, E. Giamello, P. Forzatti, and F. Bregani, Characterization and reactivity of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ de-NO_x SCR catalysts, *J. Catal.*, **187**, 419-435 (1999).
 30. Z. Liu, J. Han, L. Zhao, Y. W. Wu, H. X. Wang, X. Q. Pei, M. X. Xu, Q. Lu, and Y. P. Yang, Effects of Se and SeO₂ on the denitrification performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalyst, *Appl. Catal. A-Gen.*, **587**, 117263 (2019).
 31. H. Zhu, J. H. Kwak, C. H. F. Peden, and J. Szanyi, In situ DRIFTS-MS studies on the oxidation of adsorbed NH₃ by NO_x over a Cu-SSZ-13 zeolite, *Catal. Today*, **205**, 16-23 (2013).

Authors

Yeon Jin Lee; M.Eng., Graduate student, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; 951004jini@naver.com

Jong Min Won; Ph.D., Postdoctoral Researcher, Korea Institute of Energy Research (KIER) Climate Change Research Center Fine Dust Research Center, Daejeon 34129, Korea; jmwon@kier.re.kr

Suk Hyun Ahn; Ph.D., Graduate Student, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; petraear@daum.net

Sung Chang Hong; Ph.D., professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; schong@kyonggi.ac.kr