

바이오가스 열병합 발전에서 발생하는 NOx 제거를 위한 텅스텐 함량에 따른 NH₃-SCR 바나듐계 촉매 연구

정민기¹, 홍성창^{2,*}

¹경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과
16227 경기도 수원시 영통구 광고산로 154-42
²경기대학교 환경에너지공학과
16227 경기도 수원시 영통구 광고산로 154-42

(2021년 9월 17일 접수; 2021년 10월 19일 수정본 접수; 2021년 11월 1일 채택)

A Study on NH₃-SCR Vanadium-Based Catalysts according to Tungsten Content for Removing NOx Generated from Biogas Cogeneration

Min Gie Jung¹, and Sung Chang Hong^{2,*}

¹Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University
154-42, Gwanggyosan-ro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16227, Korea
²Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University
154-42, Gwanggyosan-ro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16227, Korea

(Received for review September 17, 2021; Revision received October 19, 2021; Accepted November 1, 2021)

요 약

본 연구에서는 바이오가스를 이용하는 열병합 발전에서 배출되는 질소산화물을 환원제인 암모니아와 촉매를 이용하여 제거하는 선택적촉매환원법(selective catalytic reduction, SCR)에 있어서 다양한 배가스 특성에 대한 바나듐 촉매 연구를 수행하였다. 연구에 사용한 촉매는 상용촉매인 V/W/TiO₂를 사용하였으며 다양한 운전조건에서 텅스텐 함량에 따라 영향을 확인하였다. NH₃-SCR 실험 결과 380 ~ 450 °C에서 95% 이상의 탈질 성능을 확인하였으며 SO₂ 내구성 실험 및 TGA 분석을 통해 미량의 SO₂에 대한 촉매의 내구성을 확인하였다. 또한 H₂-TPR 분석결과 텅스텐 함량이 높을수록 우수한 산화·환원(redox) 특성을 확인할 수 있었다. 이에 따라 열병합 발전에서 배출되는 미량의 일산화탄소에 대한 산화실험을 수행하였으며 역시 우수한 일산화탄소의 산화력을 확인할 수 있었다. NH₃-DRIFTS 분석에서는 텅스텐 함량이 높을수록 Bronsted/Lewis acid sites 모두 증가하였으며 텅스텐을 촉매에 첨가 시 우수한 열적 내구성을 갖는 것으로 확인되었다. 따라서 다양한 운전조건에 따른 실험 결과, 텅스텐 함량이 높은 촉매가 바이오가스를 이용하는 열병합 발전에 적용하기 바람직하다고 판단된다.

주제어 : 선택적촉매환원법, 질소산화물, 바이오가스, 촉매, 바나듐

Abstract : In this study, a vanadium catalyst study was conducted on the various characteristics of the exhaust gas in the Selective-Catalytic-Reduction (SCR) method in which nitrogen oxides emitted from cogeneration using biogas are removed by using ammonia as a reducing agent and a catalyst. V/W/TiO₂, a commercial catalyst, was used as the catalyst in this study, and the effect was confirmed according to the tungsten content under various operating conditions. As a result of the NH₃-SCR experiment, the denitrification performance was confirmed at 380 ~ 450 °C more than 95%, and durability to trace amounts of SO₂ was confirmed through the SO₂ durability experiment and TGA analysis. As a result of H₂-TPR analysis, the higher the tungsten content, the better the redox properties. Accordingly, enhanced oxidizing properties were confirmed in the oxidation test for a trace amount of carbon monoxide emitted from the cogeneration. In NH₃-DRIFTS analysis, it was confirmed that the higher the tungsten content, the higher both the Bronsted/Lewis acid sites and the better the thermal durability when tungsten is added to the catalyst. Based on the experiments under various operating conditions, it is considered that a catalyst with a high tungsten

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: schong@kyonggi.ac.kr; Tel: +82-31-249-9744; Fax: +82-31-254-4941

doi: 10.7464/kst.2021.27.4.315 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.

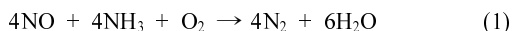
content is suitable to be applied to cogeneration using biogas.

Keywords : NH₃-SCR, NO_x, Biogas, Catalyst, Vanadium

1. 서 론

최근 급격한 산업발전에 따라 전력수요는 지속적으로 증가되고 있으나 이산화탄소 배출량은 감소가 요구되고 있어 열병합발전소의 설치가 증가되고 있다. 바이오가스는 신재생 에너지 중의 하나로 이산화탄소 배출을 감소할 수 있는 에너지원으로 각광받고 있다[1,2]. 바이오에너지는 일반적으로 목재를 이용하는 바이오매스와 유기성 물질을 메탄균으로 분해하여 이용하는 바이오가스, 수송용으로 바이오디젤, 바이오 에탄올 4가지로 구분할 수 있다. 우리나라의 경우는 대량의 곡물을 경작할 수 없기 때문에 바이오에너지 분야에서 현재 가장 현실적인 분야는 바이오가스이다[3]. 이에 따라 일반적인 열병합 발전은 가스터빈에 바이오가스를 연료로 사용하고 있는 추세이다. 바이오가스는 메탄(CH₄)을 주성분으로 하는 가연성 가스 40 ~ 70%, 질소(N₂)와 이산화탄소(CO₂)를 주성분으로 하는 불활성가스 30 ~ 60%, 그리고 황화수소(H₂S)와 같은 기타 미량의 불순물로 구성되어 있다[4]. 특히 바이오가스 열병합 발전 설비에서 발생하는 대기오염물질 중 질소산화물(NO_x)은 발전기 보일러에서 생성되어, 대기 중으로 배출되는데 질소산화물은 시정장애, 산성비, 자외선 존재 시 산소와 결합하여 광화학 스모그 물질(오존, PAN 등)을 유발시키는 등 대기오염의 주원인으로 알려져 있다. 이에 따라 국내의 대기환경 보전법으로 각 지방자치단체마다 자체적으로 기준을 강화하고 있는 실정이다. 또한 국내의 질소산화물 배출규제는 최근 농도규제에서 총량규제로 강화되었으며, 대기관리권역의 대기환경개선에 관한 특별법에 따라 노후화된 열병합 발전소는 질소산화물을 처리하는 시스템의 도입이 필요하게 되었다[5].

질소산화물을 제어하는 기술로 NH₃-SCR은 고정원에서 배출되는 질소산화물을 90% 이상 제거할 수 있는 유일한 기술로써, 가격의 경쟁력과 활성의 안정성 측면에서 현재까지 질소산화물 제거에 있어서 best available control technology (BACT)로 상업화 단계에 있다[6,7]. 현재 적용되고 있는 대부분의 질소산화물 후처리 공정은 V₂O₅/TiO₂를 이용하여 암모니아나 요소수 등을 환원제로 질소산화물을 선택적으로 저감시키는 선택적 촉매 환원공정으로 다음과 같은 반응에 의해 탈질반응이 진행된다[8].



일반적인 바이오 열병합 발전 배기가스 온도는 400 ~ 450 °C로 현재로서는 V₂O₅/TiO₂ 탈질촉매가 가장 효과적인 것으로 알려져 있으나 V₂O₅/TiO₂ 촉매는 일반적인 적용온도는 300 ~ 400 °C이며, 400 °C 이상에서는 암모니아가 산화된다는 문제점이 있다. 따라서 열적안정성 및 효율 증진을 위하여 WO₃ 조촉매 연구가 진행되고 있다[9]. Svachula et al. [10]은 WO₃ 첨가

에 따라 고온에서 TiO₂의 anatase에서 rutile로의 상전이를 막아 SCR 활성과 N₂ 선택도가 증가된다고 주장하였다. 또한 Lietti et al. [11]은 V/TiO₂ 촉매에 WO₃를 첨가하면 촉매의 활성점과 산점을 증가시켜 SCR 반응 온도 범위를 확대시킬 수 있으며, SO₂의 산화도 억제시킨다고 주장하였다.

하지만 현재까지 바이오가스를 이용한 열병합발전의 배출가스 후처리 장치에 대한 연구가 많이 이루어지지 않고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매를 이용하여 바이오가스 열병합발전의 배가스 조건에 따른 질소산화물 탈질성능을 확인하였다. 더불어 공정에서 발생하는 미량의 일산화탄소의 산화실험, SO₂ 내구성 및 열적 안정성 실험을 통해 바이오가스 열병합발전에 적용하기 위한 바나듐계 촉매 연구를 진행하고자 한다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

본 연구에서는 DT51 (Millennium Crystalline Global Co.) TiO₂ 지지체를 사용하였으며 촉매는 습윤 함침법(wet impregnation method)으로 제조하였다. 활성금속인 바나듐을 담지하기 전에 TiO₂ 지지체에 텅스텐을 TiO₂ 무게대비 4, 8 wt%로 각각 담지하여 W[4]/TiO₂, W[8]/TiO₂를 제조한 후 바나듐을 W/TiO₂ 무게대비 1 wt%로 담지하여 V[1]/W[4]/TiO₂, V[1]/W[8]/TiO₂ 촉매를 제조하였다.

W[4]/TiO₂, W[8]/TiO₂를 제조하는 방법으로는 텅스텐 전구체 ammonium metatungstate hydrate ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄·xH₂O, Sigma Aldrich Chemical Co.)를 TiO₂ 중량비로 각각 4 wt%, 8 wt% 계산한 후 ammonium metatungstate는 용해도가 작기 때문에 증류수를 60 °C로 가열하여 용해시켰다. 그 후 TiO₂와 용해된 용액을 교반하여 슬러리(slurry)상태로 만들었다. 제조된 슬러리를 1 h 이상 교반한 후 회전식 진공 증발기(Eyela Co. N-N series)로 65 °C로 65 mmHg의 진공에서 30 min 이상 수분을 증발시켰다. 그 후 촉매 내의 잔여수분을 증발시키기 위하여 103 °C의 오븐에서 12 h 이상 건조시킨 후 10 °C min⁻¹의 승온속도로 관형로(Lindberg Blue Co.)에서 600 °C까지 승온 후, 4 h 동안 공기분위기에서 소성하였다. 활성금속인 바나듐의 경우 전구체는 ammonium metavanadate (NH₄VO₃, Sigma Aldrich Chemical Co.)를 사용하였으며 소성된 W[4]/TiO₂, W[8]/TiO₂에 대한 중량비로 바나듐의 함량을 1 wt%로 하여 계산하였다. Ammonium metavanadate는 용해도가 작기 때문에 증류수를 60 °C로 가열하여 용해시킨 후, oxalic acid ((COOH)₂, Sigma Aldrich Chemical Co.)를 ammonium metavanadate와 1:1 mole ratio로 계산하여 pH 값이 2.5가 될 때까지 완전히 용해시켰다. 그 후 제조된 용액을 W[4]/TiO₂,

Table 1. Atomic compositions of catalysts estimated from SEM/EDX spectra of V/W/TiO₂ (A), V/W/TiO₂ (B) catalysts

V/W/TiO ₂ (A)		V/W/TiO ₂ (B)	
Element	Atomic (%)	Element	Atomic (%)
O	62.44	O	60.72
Si	3.26	Si	3.14
Al	1.12	Al	0.57
Zr	1.60	Zr	1.06
Ti	26.12	Ti	25.22
V	1.12	V	1.15
W	4.34	W	8.14
Total	100	Total	100

W[8]/TiO₂와 슬러리 상태로 1 h 이상 교반하였다. 제조된 슬러리의 수분 및 촉매 내의 잔여수분을 제거하기까지의 제조과정을 W[4]/TiO₂, W[8]/TiO₂와 동일하게 수행하였다. 그 후 10 °C min⁻¹의 승온 속도로 공기 분위기로 관형로에서 500 °C로 승온한 후, 4 h 동안 소성하였다.

이렇게 제조된 촉매는 텅스텐 함량에 따라 V[1]/W[4]/TiO₂ 촉매를 V/W/TiO₂ (A)로, V[1]/W[8]/TiO₂ 촉매를 V/W/TiO₂ (B)로 명명하였다. FE-SEM/EDX 분석을 통하여 제조한 V/W/TiO₂ (A), (B) 촉매의 텅스텐 및 바나듐의 함량이 맞게 제조되었는지 확인하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 고정층 실험장치의 모식도는 Figure 1에 나타내었다. 반응기에 공급되는 가스는 N₂, O₂, NO, NH₃, SO₂, CO이며 각 실린더로부터 유량 제어기(mass flow controller, MFC)를 이용하여 유량을 조절하였다. 수분공급은 증류수로 채워진 버블러에 N₂를 불어주어 수분을 함유하게 만들어 반응기에 주입되도록 하였다. 이때 공급되는 수분의 양을 일정하게 하기 위하여 이중 자켓 형태의 버블러 외부에 순환기를 이용하여 40 °C에서 수분의 온도를 유지시켰다. 또한 공급되는 수분의 응축을 방지하기 위해 가스 공급관에 가열밴드를 감아 180 °C로 일정하게 유지하였으며, 가스 공급관은 스테인레스(SUS 316)관으로 하였다.

탈질실험 반응기는 연속 흐름형 고정층 반응장치를 이용하였다. 내경 6 mm, 외경 8 mm, 높이 600 mm인 석영관으로 제작하였으며 석영관에 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 이용하였다. 반응기의 온도는 고정층 하부에 장착된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기로 조절하였으며, 가스 유입 온도를 측정하기 위하여 촉매층 상부에도 열전대를 설치하여 촉매층 전·후단의 온도를 측정하였다.

반응물과 생성물의 가스 농도를 측정하기 위하여 비분산 적외선 가스 분석기와 가스 검지관을 사용하였다. 모든 가스는 분석기로 유입되기 전에 수분을 냉각기 수분 트랩을 통하여 제거하였다. NO, CO, SO₂ 측정의 경우 비분산 적외선 가스분석

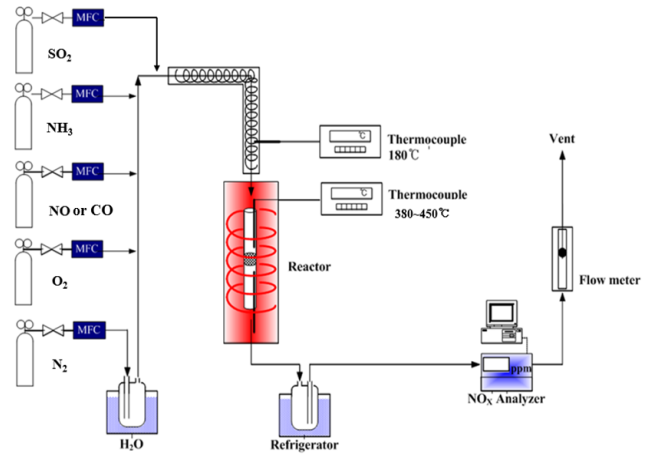


Figure 1. Schematic diagram a fixed bed SCR reaction system.

기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 사용하였으며 N₂O의 농도는 비분산 적외선 가스 분석기(ULTRAMAT 6, Siemens)를 이용하여 측정하였다. NO₂ 농도는 반응기 촉매층 후단에서 검지관(9L, Gas Tec. Co.)을 이용하여 측정하였으며 암모니아는 검지관(3M, 3La, 3L, Gas Tec. Co.)을 사용하여 측정하였다.

농도 측정을 위해 V/W/TiO₂ (A), (B) 두 촉매를 각각 고정층 반응기에 충전한 후, 촉매의 활성화 및 촉매 내 불순물 제거를 위해 500 °C에서 전처리를 수행하였다. 전처리 이후 반응기 온도를 각 실험온도까지 하강시킨 후 정상상태를 위해 1 h 동안 유지시킨다. 정상상태에 도달하게 되면 이때의 농도를 측정하였다. 본 연구에서 실시한 NH₃-SCR 실험에 관한 운전변수는 Table 2에 나타내었으며, 각 촉매의 NO_x conversion, CO conversion은 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$NO_x \text{ conversion (\%)} = \frac{C_{inlet NO_x} - C_{outlet NO} - C_{outlet NO_2} - 2C_{outlet N_2O}}{C_{inlet NO_x}} \times 100 \quad (2)$$

$$CO \text{ conversion (\%)} = \frac{C_{outlet CO_2}}{C_{inlet CO}} \times 100 \quad (3)$$

Table 2. Experimental conditions on reaction system

Particle size (μm)	40 ~ 50 mesh (359)	
Temperature (°C)	380 ~ 450	
Inlet gas conc. (N ₂ balance)	NO _x (ppm)	300, 1000
	H ₂ O (%)	0, 6
	NH ₃ /NO _x	1.0
	O ₂ (%)	0 ~ 8
	SO ₂ (ppm)	100
	CO (ppm)	500
Space velocity (h ⁻¹)	180,000	
Total flow (cc min ⁻¹)	600	

2.3. 촉매의 특성 분석

2.3.1. FE-SEM (field emission scanning electron microscope)/EDX (energy dispersive X-ray)

제조한 촉매의 성분 확인을 위하여 JEOL사의 JSM-6500F를 이용하여 FE-SEM/EDX 분석을 수행하였다. 시편으로 입사된 전자가 방전되지 않을 경우를 대비하여 시편의 탄소막으로 진공 증착시키고 백금으로 전도성 코팅하여 측정하였다. 또한 SEM의 전자총, 경통과 시편실의 진공을 유지하기 위해 9.63×10^{-5} Pa의 진공도를 가진 유확산 펌프를 사용하였다.

2.3.2. TGA (thermogravimetric analysis)

촉매의 표면에 있는 ABS (ammonium bisulfate)가 분해되는 온도를 확인하기 위하여 TGA 분석을 수행하였다. 분석기는 TGA N-1000 (SINCO Co.)를 사용하였으며, TGA 분석을 위해 촉매 무게대비 10 wt% ABS를 습윤침침법으로 촉매에 담지하여 103 °C에서 12 h 건조하였다. 제조된 시료를 팬에 20 mg을 충전하고, 질소 분위기에서 승온속도 5 °C min⁻¹으로 800 °C까지 승온시키면서 시료의 무게 감소를 측정하였다.

2.3.3. H₂-TPR (temperature programmed reduction)

촉매의 산화·환원 특성을 확인하기 위하여 H₂-TPR 분석을 수행하였다. 0.3 g의 100 µm 이하로 분쇄된 촉매를 충전 한 후, 촉매를 활성화시키고 촉매표면의 불순물을 제거하기 위해서 5 vol% O₂/He 50 cm³ min⁻¹을 흘리면서 10 °C min⁻¹으로 400 °C까지 승온하여 30 min 동안 유지하였다. 그 후 60 °C까지 하온한 후 10 vol% H₂/Ar 가스를 공급하면서 촉매표면의 흡·탈착을 안정화시켰다. 다음으로 10 vol% H₂/Ar 가스를 50 cm³ min⁻¹을 지속적으로 흘리는 상태에서 10 °C min⁻¹의 승온 속도로 800 °C까지 승온하며 TCD로 소모된 수소의 농도를 확인하였다. 분석기는 2920 Autochem (Micromeritics Co.)을 사용하였으며, 농도측정을 위한 검출기는 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)를 사용하였다.

2.3.4. FT-IR (fourier transform infrared spectrometer)

촉매의 표면반응을 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였다. FT-IR 분석은 Thermo Fisher Co.의 iS10 FT-IR를 통하여 수행되었으며, 시료의 반사율(reflectance) 분석을 위해 Diffuse Reflectance 400 accessory를 사용하였다. 확산 반사 측정을 위한 plate로 KBr window, CaF₂를 사용하였으며, Mercury cadmium telluride (MCT) detector를 사용하여 spectra를 수집하였다. 분석에 사용된 모든 촉매는 온도 컨트롤러가 설치된 in-situ chamber의 시료 팬 안에 rod를 이용하여 ground되었다. 수분 및 불순물의 영향을 배제하기 위하여 공기 분위기 하에서 400 °C에서 30 min 동안 전처리 과정을 실시하였다. 촉매의 spectra를 수집하기 위하여 미리 전 처리된 시료의 싱글빔 스펙트럼(single-beam spectrum)은 background로 측정하였고, 모든 분석은 auto scan 및 8 cm⁻¹의 해상도(resolution)에서 수행되었다.

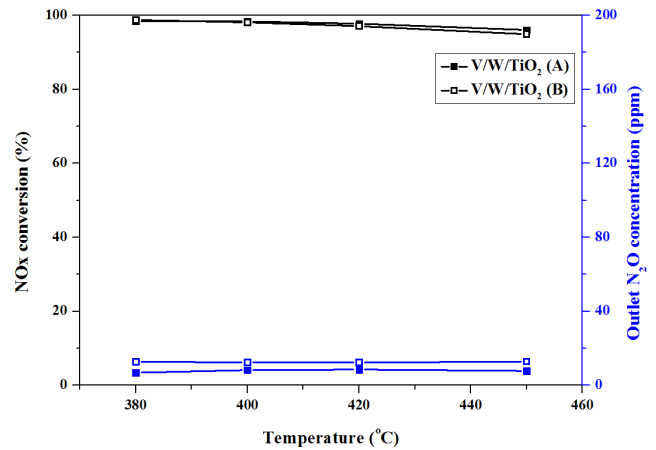


Figure 2. NH₃-SCR efficiency of V/W/TiO₂ (A), (B) catalysts (S.V. 180,000 h⁻¹, NO_x 1,000 ppm, NH₃/NO_x ratio 1.0, O₂ 8 vol%, H₂O 6 vol%).

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오가스 열병합 발전에서 발생하는 NO_x 제거를 위한 NH₃-SCR 성능 비교

본 절에서는 V/W/TiO₂ (A), (B) 촉매를 이용하여 바이오가스 열병합 발전에서 발생하는 NO_x 제거를 위한 NH₃-SCR 실험을 수행하였다. NH₃-SCR 실험은 앞서 언급하였던 공간속도 180,000 h⁻¹, NO_x 1,000 ppm, NH₃/NO_x ratio 1.0, O₂ 8 vol%, H₂O 6 vol% 조건에서 수행하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

NH₃-SCR 활성화 실험 결과, 380 ~ 450 °C 온도에서는 두 촉매 모두 95% 이상의 탈질성능을 보였으며 활성화차이를 확인할 수 없었다. 이는 높은 반응온도에서 충분한 열에너지가 공급되어 두 촉매의 활성화차이가 없는 것으로 판단된다. 또한 420 °C 이상의 온도에서는 탈질성능이 조금씩 떨어지는 것으로 확인되었으며, 배출되는 N₂O 농도는 400 °C에서 V/W/TiO₂ (A) 촉매의 경우 8.2 ppm, V/W/TiO₂ (B) 촉매의 경우 12.4 ppm으로 확인되었다. 따라서 고온에서 촉매에 의해 암모니아가 산화되어 탈질성능이 떨어지는 것으로 판단된다.

3.2. 바이오가스 열병합 발전의 배가스 특성에 따른 NH₃-SCR 반응활성 평가

3.2.1. 질소산화물 농도에 따른 탈질촉매의 반응활성 평가

NH₃-SCR 반응은 NO와 NH₃의 연속적인 흡·탈착에 의해 진행된다[12]. 따라서 촉매의 탈질효율은 이러한 흡·탈착 반응에 직접적인 영향을 주는 활성 site에 대한 물질의 전달속도와 각 활성점(active site)의 반응속도가 결정짓는다. 이러한 특성에 의하여 반응물인 NO_x 농도에 따라 탈질효율에 차이가 나타날 수 있다[13]. 이에 따라 본 실험에서는 NO_x 농도가 촉매의 탈질효율에 미치는 영향을 확인하기 위해 NO_x 300 ppm, 1,000 ppm에서 각각 NH₃-SCR 실험을 수행하였으며, V/W/TiO₂ (A) 촉매의 결과를 Figure 3(a), V/W/TiO₂ (B) 촉매의 결과를 Figure 3(b)에 나타내었다.

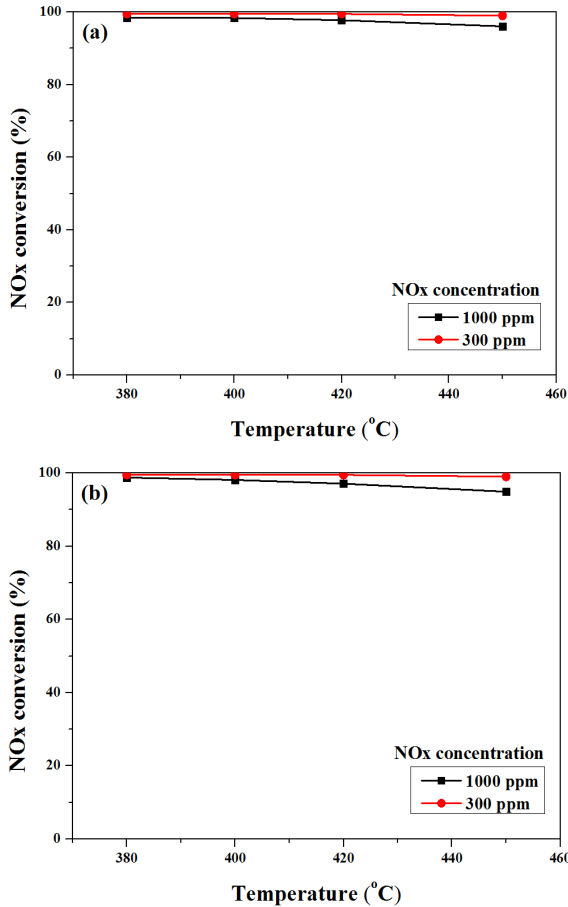


Figure 3. The effect of NO_x concentration on NH₃-SCR over V/W/TiO₂ (A), (B) catalysts((a) V/W/TiO₂ (A), (b) V/W/TiO₂ (B)).

질소산화물 농도에 따른 탈질촉매의 반응활성 실험 결과 두 촉매 모두 380 ~ 450 °C 구간에서 300 ppm 조건에서 99% 이상의 탈질효율을 나타내었다. 따라서 두 촉매 모두 질소산화물의 농도가 감소함에 따라 탈질효율이 증가하였으나, 증가되는 활성은 5% 미만으로 매우 적은 차이를 나타내어 해당 온도에서는 질소산화물의 농도가 탈질효율에 미치는 영향이 적으므로 판단된다.

3.2.2. 산소 농도에 따른 탈질촉매의 반응활성 평가

NH₃-SCR 반응에 있어서 산소의 역할은 많은 연구자에 의해 연구되어 왔으며, SCR 반응 중 산소는 환원된 촉매의 재생화 반응에 참여하는 것이 일반적으로 알려져 있다[14]. 특히 SCR 반응은 가장 일반적인 반응인 standard SCR과 상대적으로 반응속도가 느린 slow SCR, 반응속도가 빠른 fast SCR로 분류되며 반응식은 다음과 같다.

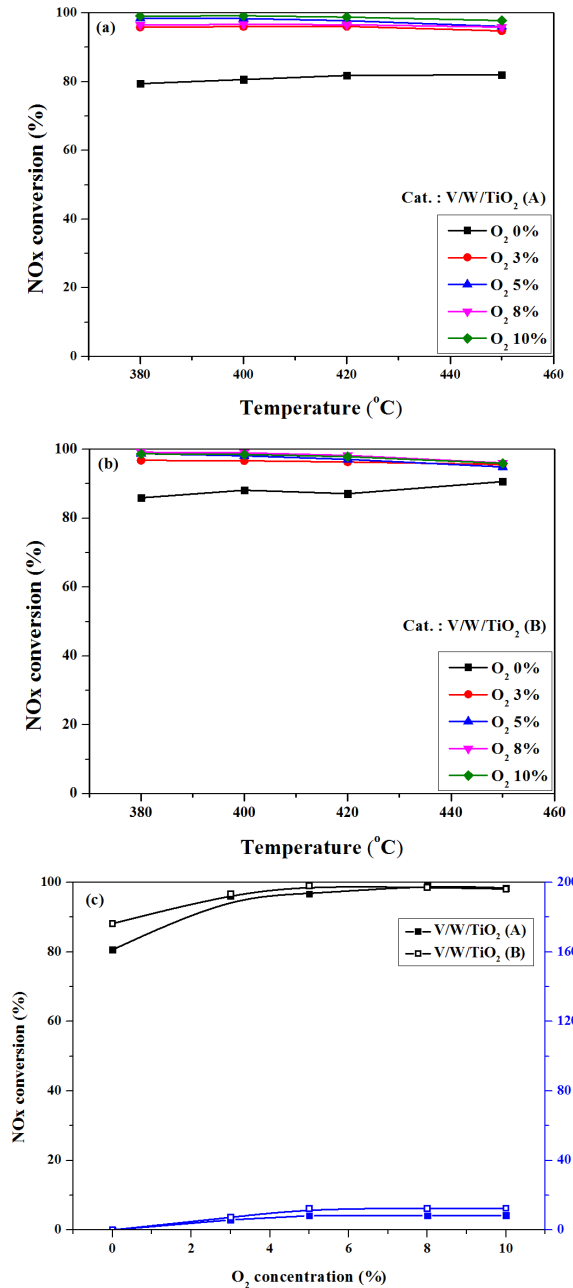
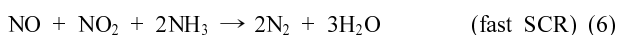
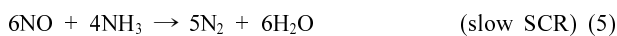
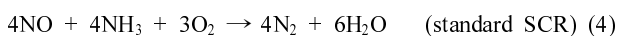


Figure 4. The effect of O₂ concentration on NH₃-SCR over V/W/TiO₂ (A), (B) catalysts ((a) NO_x conversion of V/W/TiO₂ (A), (b) NO_x conversion of V/W/TiO₂ (B), (c) NO_x conversion according to oxygen concentration at 400 °C of V/W/TiO₂ (A), (B) catalysts).

이때 slow SCR 반응은 산소의 참여에 의하여 결정된다. 따라서 V/W/TiO₂ (A), (B) 촉매의 산소에 대한 영향을 확인하기 위하여 산소 농도 0 ~ 10 vol%에 따른 NH₃-SCR 활성실험을 수행하였으며 V/W/TiO₂ (A) 촉매의 결과를 Figure 4(a), V/W/TiO₂ (B) 촉매의 결과를 Figure 4(b)에, 두 촉매의 400 °C에서의 산소 농도에 따른 탈질 효율을 Figure 4(c)에 나타내었다.

산소 농도에 따른 탈질촉매의 반응활성 실험 결과 두 촉매 모두 3 vol% 이상에서는 탈질 활성차이가 5% 미만으로 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나 산소 농도가 0 vol%

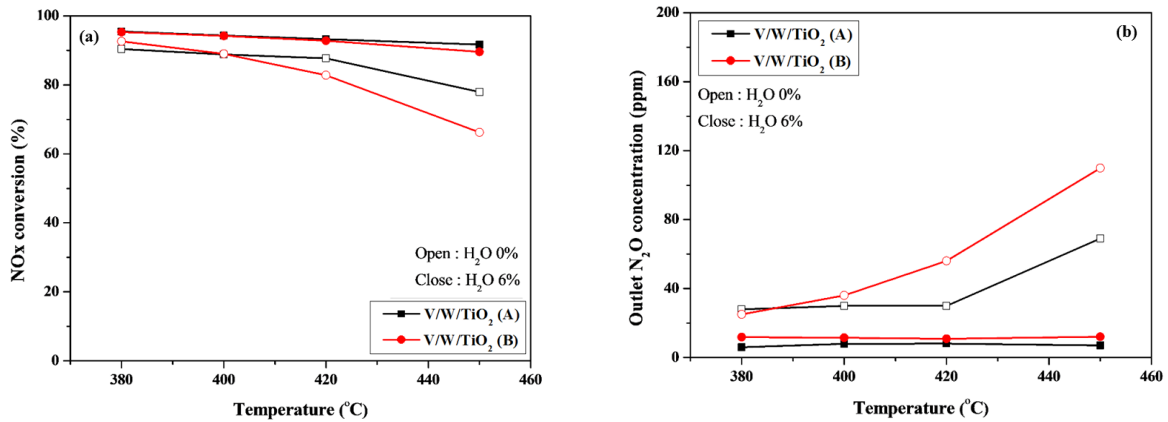


Figure 5. The effect of H₂O on NH₃-SCR over V/W/TiO₂ (A), (B) catalysts ((a) NOx conversion, (b) Outlet N₂O concentration).

일 때 V/W/TiO₂ (A) 촉매의 경우 400 °C 기준으로 80.64%, V/W/TiO₂ (B) 촉매는 88.16%의 탈질효율을 나타내었다. 또한 Figure 4(c)에서 400 °C 기준으로 V/W/TiO₂ (A), (B) 촉매의 반응활성을 비교해 보았을 때 두 촉매 모두 산소 농도가 낮아짐에 따라 탈질효율이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, V/W/TiO₂ (B) 촉매가 V/W/TiO₂ (A) 촉매에 비해 산소 농도 0 vol%에서 8%의 반응활성 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 촉매의 텅스텐 함량이 높아질수록 slow SCR 반응이 더 잘 일어나는 것으로 판단된다. 또한 산소 농도가 0 vol% 일 때 두 촉매 모두 N₂O가 발생하지 않는 것으로 확인되었다. 산소 농도가 높아짐에 따라 N₂O가 발생하였으며, 5 vol% 이상에서는 N₂O가 발생량이 거의 차이가 나타나지 않았다.

3.2.3. 수분 농도에 따른 탈질촉매의 반응활성 평가

SCR 반응에서 수분의 존재는 저온에서는 촉매의 활성점에 암모니아와 경쟁 흡착하여 탈질효율 감소의 원인이 되며, 반대로 고온에서는 암모니아의 단독산화에 억제하여 SCR 효율을 증진시키기도 한다[15]. 따라서 V/W/TiO₂ (A), (B) 촉매의 수분에 대한 영향을 확인하기 위하여 수분 농도 0, 6 vol%에 따른 NH₃-SCR 활성실험을 수행하였으며 수분에 따른 탈질효율을 Figure 5(a)에 나타내었다.

수분 농도에 따른 NH₃-SCR 활성실험 결과 수분이 주입되지 않는 H₂O 0 vol% 조건에서는 두 촉매 모두 탈질효율이 감소하는 것으로 나타났다. V/W/TiO₂ (A) 촉매의 경우 450 °C 기준 H₂O 6 vol% 조건에서 96.07%의 탈질효율이 H₂O 0 vol%에서 77.84%로 21% 이상의 탈질효율 감소를 보였다. V/W/TiO₂ (B) 촉매의 경우 450 °C 기준 H₂O 6 vol% 조건에서 94.9%의 탈질효율이 H₂O 0 vol%에서 66.85%로 28% 이상의 탈질효율이 감소하여 V/W/TiO₂ (A) 촉매보다 탈질효율이 더 떨어지는 것으로 확인되었다. 이러한 탈질효율의 감소의 원인을 확인하기 위하여, 배가스 중 N₂O의 농도를 Figure 5(b)에 나타내었다. 일반적으로 N₂O는 환원제로 주입된 암모니아가 다음 반응을 통하여 단독으로 산화되어 생성된다.

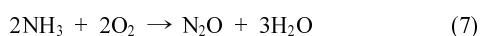


Figure 5(b)에서 나타나듯이 탈질효율이 감소함에 따라 N₂O의 발생량도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 상대적으로 더 큰 탈질효율을 보였던 V/W/TiO₂ (B) 촉매의 경우 N₂O 발생량이 최대 120 ppm으로 동일온도 V/W/TiO₂ (A) 촉매의 N₂O 발생량 70 ppm과 비교하면 상대적으로 더 많은 양의 N₂O가 생성된 것을 알 수 있었다. 이는 촉매의 높은 산화력에 의하여 암모니아가 단독으로 산화되면서 발생하는 현상으로 판단되며, 본 실험에 사용된 촉매에 수분은 해당 실험 조건에서 암모니아의 단독산화를 억제하여 고온 영역에서의 탈질효율을 증진시키는 것으로 판단된다.

3.2.4. 탈질촉매의 산화·환원 특성 분석

선택적 촉매 환원법의 반응 메커니즘은 사용하는 촉매의 종류나 반응온도 영역에 따라 다양하며 촉매의 redox-base site와 acid-base site 등의 참여정도에 따라 매우 복잡하다[12]. 전체 SCR 반응은 산화반응과 환원반응의 반복되는 cycle을 통하여 반응이 진행되기 때문에 해당촉매의 산화·환원(redox) 특성을 확인하기 위한 H₂-TPR 분석을 수행하였으며, 그 결과는 Figure 7에 나타내었다.

H₂-TPR 분석 결과 V/W/TiO₂ (A) 촉매와 V/W/TiO₂ (B) 촉매 모두 450 ~ 480 °C 부근에서 첫 번째 peak가 검출되었으며, 540 ~ 580 °C에서 두 번째 peak가 검출되었다. V/W/TiO₂ (A) 촉매의 첫 번째 peak가 477 °C, 두 번째 peak가 580 °C에서 검출되었고, V/W/TiO₂ (B) 촉매의 첫 번째 peak가 454 °C, 두 번째 peak가 544 °C에서 검출되었다. V/W/TiO₂ (B) 촉매의 최대 peak가 V/W/TiO₂ (A) 촉매의 최대 peak에 비해 저온으로 이동한 것으로 보아, 텅스텐 함량이 높아질수록 촉매의 redox 특성이 우수해진 것으로 판단된다. 따라서 V/W/TiO₂ (B) 촉매가 3.2.3절에서 수분이 없는 조건의 고온에서 암모니아 산화에 따라 탈질효율이 감소한 것으로 판단된다.

3.2.5. 탈질촉매의 암모니아 흡착 특성 분석

Engweiler et al. [16]은 W 첨가 시 Bronsted acid sites/Lewis acid sites 밀도의 비가 증가함을 확인하였으며 이를 SCR 반응성 증가의 원인으로 주장하였다. 이에 따라 본 연구에서는 텅

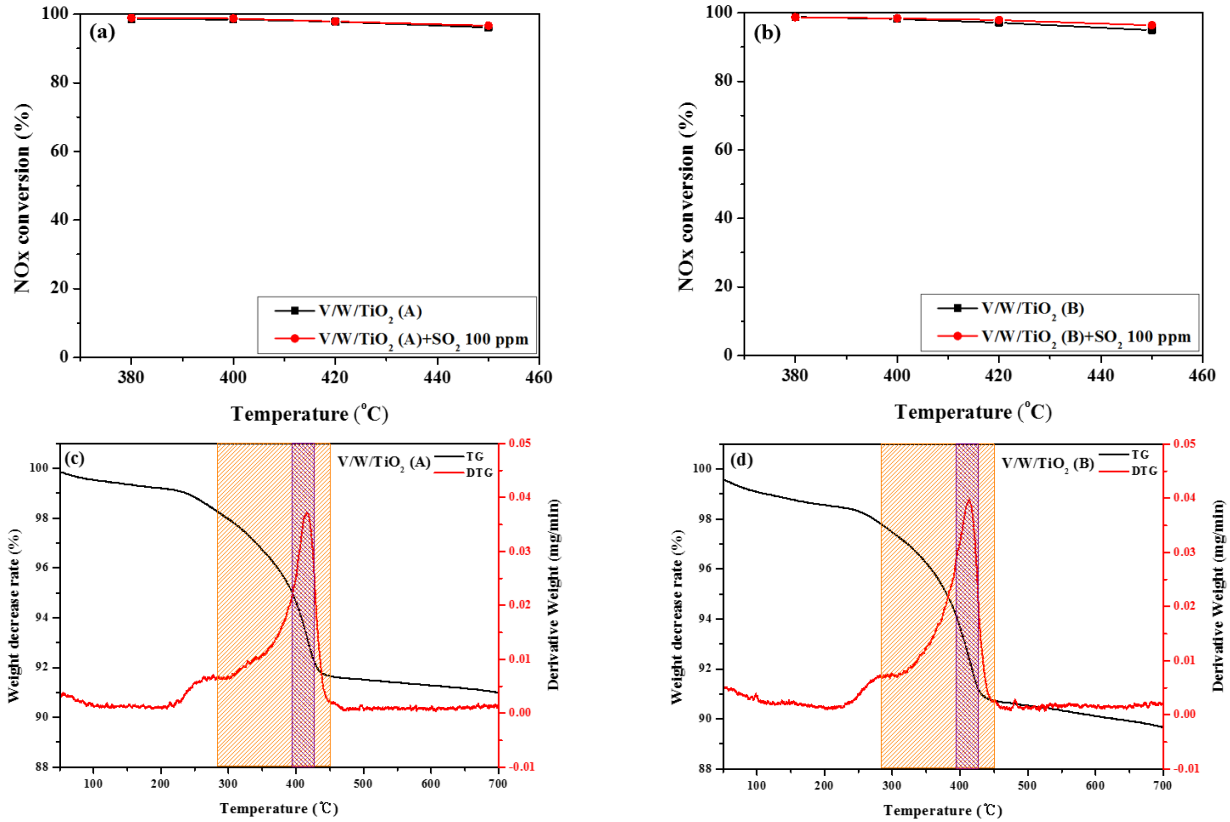


Figure 6. The effect of SO₂ on NH₃-SCR over V/W/TiO₂ (A), (B) catalysts ((a) NO_x conversion of V/W/TiO₂ (A), (b) NO_x conversion of V/W/TiO₂ (B), (c) TGA curves of V/W/TiO₂ (A) + 10 wt% ABS, (d) TGA curves of V/W/TiO₂ (B) + 10 wt% ABS).

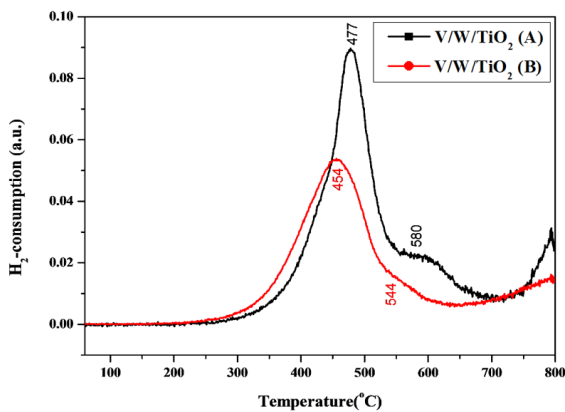


Figure 7. H₂-TPR profiles of V/W/TiO₂ (A), (B) catalysts for redox characterization.

스텐 함량에 따른 NH₃ 흡착 형태를 알아보기 위해 FT-IR 을 400 °C에서 수행하여 V/W/TiO₂ (A) 결과를 Figure 8(a)에, V/W/TiO₂ (B)의 결과를 Figure 8(b)에 나타내었다.

NH₃-DRIFTS는 두 촉매를 400 °C에서 30 min 전처리하고 NH₃ 1,000 ppm을 촉매에 30 min 동안 흡착하면서 시간에 따른 NH₃ 산점 변화를 확인하였다. 분석 결과 V/W/TiO₂ (A), (B) 촉매 모두 1418, 1602, 1667, 1967, 2015, 2044, 3196, 3264, 3372 cm⁻¹에서 peak를 확인할 수 있었다. 1602, 3264, 3372 cm⁻¹은 각각 Lewis acid sites의 NH₃에 해당하며 1418, 1667, 3196 cm⁻¹은 각각 Bronsted acid sites의 NH₄⁺ 중에 해당한다[17-22]. 2015 cm⁻¹

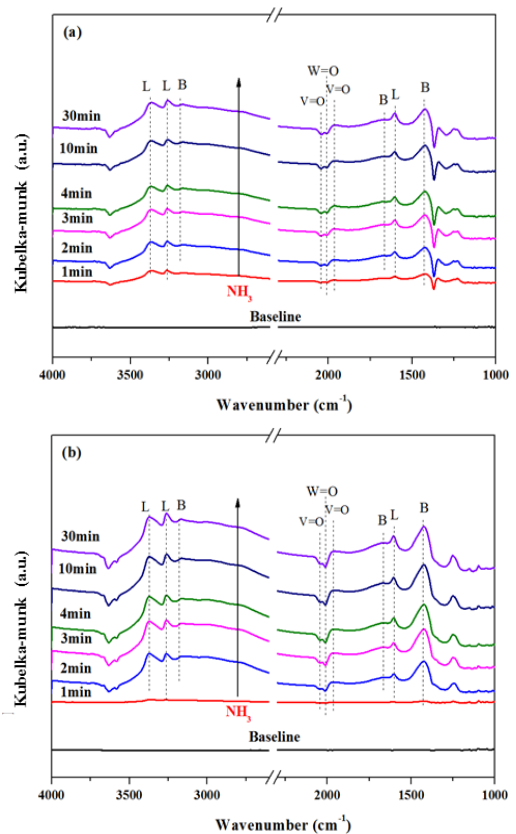


Figure 8. NH₃-DRIFTS spectra of V/W/TiO₂ (A), (B) at 400 °C((a) V/W/TiO₂ (A), (b) V/W/TiO₂ (B)).

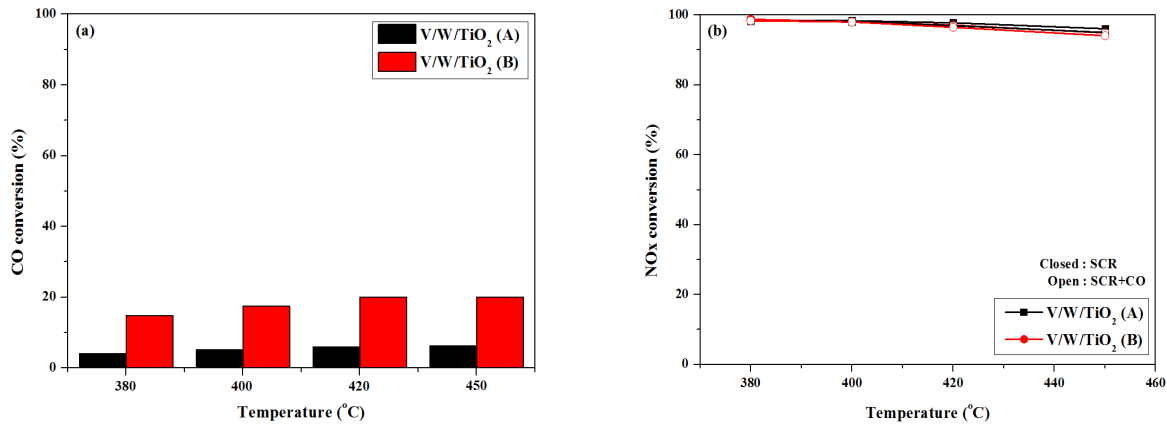


Figure 9. The effect of CO over V/W/TiO₂ (A), (B) catalysts ((a) CO conversion of V/W/TiO₂, (b) NOx conversion of V/W/TiO₂ in the present of CO).

는 W=O에 해당하는 peak이며 1967, 2044 cm⁻¹의 peak는 V=O에 암모니아가 흡착하여 생성된 peak이다[23,24]. NH₃-DRIFTS 분석 결과 두 촉매 모두 Lewis acid sites과 Bronsted acid sites가 모두 활성화되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 1602 cm⁻¹ peak의 Lewis acid sites과 1418 cm⁻¹ peak의 Bronsted acid sites에 대해 수치화한 결과 V/W/TiO₂ (A) 촉매와 V/W/TiO₂ (B) 촉매의 Lewis acid sites의 크기 비율 L(A)/L(B)이 0.819, Bronsted acid sites의 크기비율 B(A)/B(B)이 0.690으로 확인되었다. 따라서 텅스텐 함량이 높은 V/W/TiO₂ (B) 촉매의 경우 V/W/TiO₂ (A) 촉매보다 Lewis acid sites과 Bronsted acid sites 모두 더 증가하는 것으로 확인되었다.

3.2.6. 탈질촉매의 일산화탄소 산화력 평가

바이오가스 열병합 발전 공정상에서 발생하는 미량의 일산화탄소에 대한 V/W/TiO₂ (A), (B) 촉매의 일산화탄소 산화력 실험을 수행하였다. 실험조건은 2.3.3절에서 언급한바와 같이 공간속도 180,000 h⁻¹, O₂ 5 vol%, CO 500 ppm 조건에서 수행하였으며 그 결과를 Figure 9(a)에 나타내었다. 또한, 3.1절에서 수행하였던 NH₃-SCR에서 CO의 영향을 확인하였으며 그 결과를 Figure 9(b)에 나타내었다.

일산화탄소 산화실험 결과, V/W/TiO₂ (A) 촉매의 경우 380 °C에서 4.1%, 450 °C에서 6.2%의 일산화탄소 제거효율을 나타내었다. 반면 V/W/TiO₂ (B) 촉매의 경우 380 °C에서 14.8%, 450 °C에서 20%의 일산화탄소 제거율을 나타내었다. 따라서 V/W/TiO₂ (B) 촉매가 V/W/TiO₂ (A) 촉매에 비해 일산화탄소 제거율이 10% 이상 높은 것으로 확인되었다. 이것은 앞선 3.2.5절에서 H₂-TPR 결과와 마찬가지로 텅스텐 함량이 높아짐에 따라 촉매의 산화력이 우수해졌기 때문인 것으로 판단된다. 또한 NH₃-SCR에서 CO의 영향을 확인한 결과 미량의 CO는 380 ~ 450 °C 구간에서는 NH₃-SCR에 크게 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다.

3.2.7. 탈질촉매의 내황성 평가

대부분 화석연료는 황을 포함하고 있고 배기가스는 SO₂를 포

함하고 있다. SO₂는 촉매 표면 및 기공에서 SO₃로 산화되어 미반응 암모니아, 물과 반응하여 NH₄HSO₄ (ammonium bisulfate, ABS)를 형성하게 되고 ABS는 촉매 기공에 침적되고 촉매의 비활성화를 유발한다[25]. Na et al. [26]에 따르면, 메탈폼에 코팅된 바나듐계 촉매가 SO₂에 대한 내구성이 뛰어나다고 주장하였다. 따라서 바이오가스 열병합 발전 공정상에서 발생하는 미량의 SO₂에 대한 V/W/TiO₂ (A), (B) 촉매의 내구성 실험을 수행하였다. 실험조건은 공간속도 180,000 h⁻¹, H₂O 6 vol%, O₂ 5 vol%, NOx 1,000 ppm, NH₃/NOx 1, SO₂ 100 ppm 조건에서 수행하였으며 그 결과를 Figure 6(a), (b)에 나타내었다. SO₂ 내구성 실험 결과, V/W/TiO₂ (A), (B) 촉매 모두 380 ~ 450 °C에서 SO₂ 주입 시 탈질성능이 1% 미만으로 거의 떨어지지 않는 것으로 확인되었다. 따라서 V/W/TiO₂ (A), (B) 촉매 모두 SO₂에 대해 내구성을 갖는 것으로 판단되었으며 그 원인을 확인하기 위해 TGA 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 6(c), (d)에 나타내었다. TGA 분석 결과 V/W/TiO₂ (A), (B) 촉매 모두 380 °C 이하에서 ABS가 분해되는 것으로 확인되었다. 따라서 바이오가스 열병합발전의 380 ~ 450 °C에서는 ABS가 분해됨에 따라 미량의 SO₂에 의해 비활성화가 되지 않는 것으로 판단된다.

3.2.8. 탈질촉매의 내열성 평가

바이오가스 열병합 발전은 공정상 장기간 운전하게 된다. 그러나 장기간 운전 시 열적 충격에 따라 촉매의 비표면적 감소, 탈질 성능 저하, TiO₂의 소결현상 등이 발생한다[27]. 따라서 본 절에서는 텅스텐 함량에 따른 열적 내구성을 확인하기 위해 V/W/TiO₂ (A), (B) 촉매에 450 °C에서 48 h 동안 열충격을 가해 열적 내구성을 확인하였다. 열충격에 따른 탈질 실험 결과를 Figure 10(a), (b)에 나타내었으며 이에 따른 산화·환원 특성을 확인하기 위한 H₂-TPR 결과를 Figure 10(c), (d)에 나타내었다.

열충격에 따른 탈질성능 실험 결과, V/W/TiO₂ (A), (B) 촉매 모두 반응활성에 영향을 끼치지 않는 것으로 확인되었다. 하지만 H₂-TPR 결과 텅스텐 함량이 높은 V/W/TiO₂ (B) 촉매의 경우 거의 변화가 없었으나, V/W/TiO₂ (A) 촉매의 경우 H₂-TPR 결과가 차이가 나는 것으로 확인되었다. 이는 촉매의 산화도가

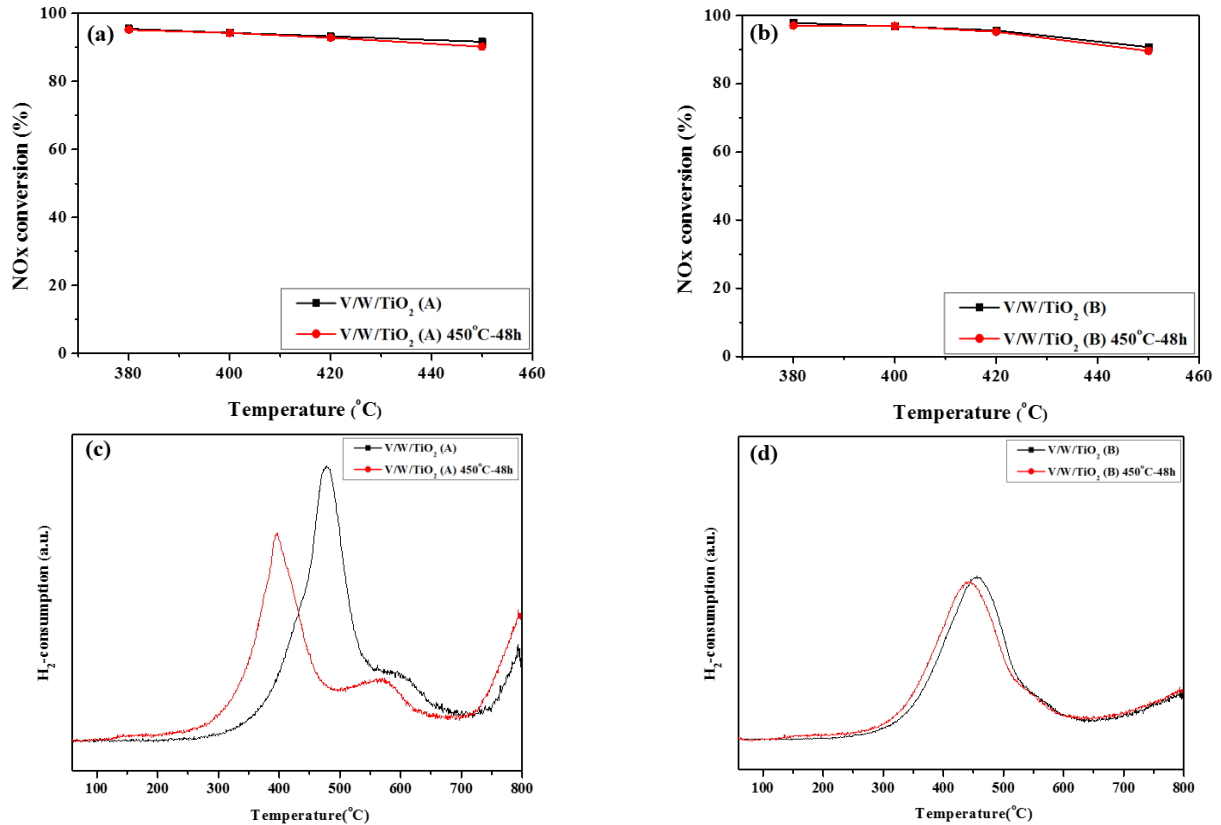


Figure 10. The effect of thermal aging over V/W/TiO₂ (A), (B) catalysts ((a) NO_x conversion of V/W/TiO₂ (A), (b) NO_x conversion of V/W/TiO₂ (B), (c) H₂-TPR profiles of V/W/TiO₂ (A), (d) H₂-TPR profiles of V/W/TiO₂ (B)).

변한 것으로 판단되며, 비록 탈질성능 실험에서는 차이가 나지 않았으나 장기간 운전 시에는 탈질성능 차이가 날 것으로 예상된다.

4. 결론

본 연구는 바이오가스를 이용한 열병합 발전에서 비교적 고온인 380 ~ 450 °C에서 배출되는 질소산화물을 제거하기 위한 텅스텐 함량에 따른 NH₃-SCR 적용촉매 연구를 통해 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

촉매의 SCR 반응활성 실험 결과 V/W/TiO₂ (A) 촉매 및 V/W/TiO₂ (B) 촉매 모두 380 °C 이상의 온도에서 95% 이상의 우수한 탈질효율을 나타내었다. H₂-TPR 결과 텅스텐 함량이 높은 V/W/TiO₂ (B) 촉매에서 우수한 redox 특성을 나타내었고 촉매의 일산화탄소 산화력 실험 결과 역시 상대적으로 우수한 산화력을 확인하였다. 다양한 운전조건에서 활성을 비교한 결과, 산소 농도와 수분의 유·무 조건을 제외하면 활성차이를 나타내는 변수는 확인되지 않았다. 산소농도의 경우 3% 이상의 조건에서는 활성차이가 확인되지 않았으며, 수분이 없을 경우 두 촉매 모두 급격히 탈질효율이 감소함을 확인하였다. SO₂에 대한 내구성 역시 380 °C 이상에서 ABS 분해에 따라 두 촉매 모두 내피독성을 갖는 것으로 확인되었다. 평가에 사용된 두 촉매가 적용되는 적용처의 온도가 400 °C 부근의 높은 반응열을 나타내고 있어, 두 촉매의 특성차이에서 오는 탈질효율의 차이

는 매우 미미한 것으로 보인다. 하지만 암모니아 흡착특성 분석 결과 텅스텐 함량이 높은 V/W/TiO₂ (B) 촉매가 Bronsted/Lewis acid sites가 모두 증가하는 것으로 확인되었으며 V/W/TiO₂ (A), (B) 촉매 모두 열적 내구성이 우수한 것으로 나타났다. 따라서 바이오가스를 연료로 하는 열병합 발전에서 텅스텐 함량이 높은 V/W/TiO₂ (B) 촉매를 적용하는 것이 바람직하다고 판단된다.

감사

본 연구는 2021학년도 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. Kang, D.-W., Kang, S.-Y., Kim, T.-S., and Hur, K.-B., "Performance Evaluation of a Steam Injected Gas Turbine CHP System Using Biogas as Fuel," *Korean Soc. Fluid Mach.*, **13**(6), 57-62 (2010).
2. Kang, D.-W., Shin, H.-D., Kim, T.-S., Hur, K.-B., and Park, J.-K., "Operating Characteristics Study of a Small Gas/Steam Turbine Combined System Using Biogas," *Korean Soc. Fluid Mach.*, **15**(3), 51-56 (2012).
3. Kim, K. M., "Bio-energy and Biogas Plant Technology Trend," *Korean Ind. Chem. News*, **11**(3), 11-22 (2008).

4. Lee, S., Park, S., Park, C., Kim, C., Lee, J., and Woo, S., "Effects of Inert Gas Composition Variations in Biogas on the Performance of a SI Engine," *J. Korean Inst. Gas*, **16**(5), 14-20 (2012).
5. Na, W.-J., and Park, H.-K., "A Study on the NO_x Reduction According to the Space Velocity Variation and Binder Content of Metal foam SCR Catalyst for Cogeneration Power Plant Application," *Korean Appl. Sci. Tech.*, **36**(1), 153-164 (2019).
6. Casagrande, L., Lietti, L., Nova, I., Forzatti, P., and Baiker, A., "SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-MoO₃ Catalysts: Reactivity and Redox Behavior," *Appl. Catal. B*, **22**(1), 63-77 (1999).
7. Komatsubara, Y., Ida, S., Fujitsu, H., and Mochida, I., "Catalytic Activity of PAN-based Active Carbon Fibre (Pan-Acf) Activated with Sulphuric Acid for Reduction of Nitric Oxide with Ammonia," *Fuel*, **63**(12), 1738-1742 (1984).
8. Forzatti, P., "Present Status and Perspectives in de-NO_x SCR Catalysis," *Appl. Catal. A: Gen.*, **222**(1-2), 221-236 (2001).
9. Busca, G., Lietti, L., Ramis, G., and Berti, F., "Chemical and Mechanistic Aspects of the Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia Over Oxide Catalysts: A Review," *Appl. Catal. B*, **18**(1-2), 1-36 (1998).
10. Svachula, J., Alemany, L. J., Ferlazzo, N., Forzatti, P., Tronconi, E., and Bregani, F., "Oxidation of Sulfur Dioxide to Sulfur Trioxide over Honeycomb DeNO_xing Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(5), 826-834 (1993).
11. Lietti, L., Forzatti, P., and Bregani, F., "Steady-State and Transient Reactivity Study of TiO₂-Supported V₂O₅-WO₃ DeNO_x Catalysts: Relevance of the Vanadium-Tungsten Interaction on the Catalytic Activity," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(11), 3884-3892 (1996).
12. Topsøe, N.-Y., Anstrom, M., and Dumesic, J. A., "Raman, FTIR and Theoretical Evidence for Dynamic Structural Rearrangements of Vanadia/titania DeNO_x Catalysts," *Catal. Lett.*, **76**(1-2), 11-20 (2001).
13. Xiong, S., Xiao, X., Liao, Y., Dang, H., Shan, W., and Yang, S., "Global Kinetic Study of NO Reduction by NH₃ over V₂O₅-WO₃/TiO₂: Relationship between the SCR Performance and the Key Factors," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**(44), 11011-11023 (2015).
14. Lietti, L., Alemany, J. L., Forzatti, P., Busca, G., Ramis, G., Giamello, E., and Bregani, F., "Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalysts in the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia," *Catal. Today*, **29**(1-4), 143-148 (1996).
15. Odenbrand, C. U. I., Gabriellsson, P. L. T., Brandin, J. G. M., and Andersson, L. A. H., "Effect of Water Vapor on the Selectivity in the Reduction of Nitric Oxide with Ammonia over Vanadia Supported on Silica-Titania," *Appl. Catal.*, **78**(1), 109-122 (1991).
16. Engweiler, J., Harf, J., and Baiker, A., "WO_x/TiO₂ Catalysts Prepared by Grafting of Tungsten Alkoxides: Morphological Properties and Catalytic Behavior in the Selective Reduction of NO by NH₃," *J. Catal.*, **159**(2), 259-269 (1996).
17. Shen, J., and Hess, C., "High Surface Area VO_x/TiO₂/SBA-15 Model Catalysts for Ammonia SCR Prepared by Atomic Layer Deposition," *Catalysts*, **10**(12), 1386 (2020).
18. Hwang, S., Jo, S.-H., Kim, J., Shin, M.-C., Chun, H. H., Park, H., and Lee, H., "Catalytic Activity of MnO_x/TiO₂ Catalysts Synthesized with Different Manganese Precursors for the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides," *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **117**, 583-591 (2016).
19. Ma, Z., Weng, D., Wu, X., and Si, Z., "Effects of WO_x Modification on the Activity, Adsorption and Redox Properties of CeO₂ Catalyst for NO_x Reduction with Ammonia," *J. Environ. Sci.*, **24**(7), 1305-1316 (2012).
20. Xu, Y., Wu, X., Lin, Q., Hu, J., Ran, R., and Weng, D., "SO₂ Promoted V₂O₅-MoO₃/TiO₂ Catalyst for NH₃-SCR of NO_x at Low Temperatures," *Appl. Catal. A: Gen.*, **570**, 42-50 (2019).
21. Ma, Z., Wu, X., Harelind, H., Weng, D., Wang, B., and Si, Z., "NH₃-SCR Reaction Mechanisms of NbO_x/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Catalyst: DRIFTS and Kinetics Studies," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **423**, 172-180 (2016).
22. Lin, Q., Li, J., Ma, L., and Hao, J., "Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Mn-Fe/USY Under Lean Burn Conditions," *Catalysis Today*, **151**(3-4), 251-256 (2010).
23. Song, I., Lee, H., Jeon, S. W., and Kim, D. H., "Understanding the Dynamic Behavior of Acid Sites on TiO₂-supported Vanadia Catalysts Via Operando DRIFTS Under SCR-relevant Conditions," *J. Catal.*, **382**, 269-279 (2020).
24. Alemany, L. J., Berti, F., Busca, G., Ramis, G., Robba, D., and Toledo, G. P., Trombetta, M., "Characterization and Composition of Commercial V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR Catalysts," *Appl. Catal. B*, **10**(4), 299-311 (1996).
25. Phil, H. H., Reddy, M. P., Kumar, P. A., Ju, L. K., and Hyo, J. S., "SO₂ Resistant Antimony Promoted V₂O₅/TiO₂ Catalyst for NH₃-SCR of NO_x at Low Temperatures," *Appl. Catal. B*, **78**(3-4), 301-308 (2008).
26. Na, W.-J., Park, Y.-J., Bang, H.-S., Bang, J.-S., and Park, H.-K., "Effect of SO₂ on NO_x Removal Performance in Low Temperature Region over V₂O₅-Sb₂O₃/TiO₂ SCR Catalyst Washcoated on the Metal Foam," *Clean Technol.*, **22**(2), 132-138 (2016).
27. Kobayashi, M., and Miyoshi, K., "WO₃-TiO₂ monolithic catalysts for high temperature SCR of NO by NH₃: Influence of Preparation Method on Structural and Physico-Chemical Properties, Activity and Durability," *Appl. Catal. B*, **72**(3-4), 253-261 (2007).