

TiO₂를 이용한 질소산화물 제거 특성 평가

박준규* · 임희아 · 박영구†

강원대학교 공학대학 지구환경시스템공학과
(2019년 6월 4일 접수: 2019년 6월 28일 수정: 2019년 6월 28일 채택)

Evaluation of nitrogen oxide removal characteristics using TiO₂

Jun-Gu Park* · Hee-Ah Lim · Young-Koo Park†

*Dept. of Earth and Environmental Engineering, College of Engineering,
Kangwon National University
(Received June 4, 2019; Revised June 28, 2019; Accepted June 28, 2019)*

요약 : 대기오염물질 중 미세먼지는 심각한 사회적 환경문제로 인식되고 있다. 미세먼지의 원인 물질 중 하나인 질소산화물(NO_x)은 석탄화력발전소의 연소과정에서 주로 발생하므로 효율적인 NO_x 제거가 필요한 실정이다. 본 연구에서는 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)을 이용한 NO_x 제거에서 TiO₂ 광촉매의 NO 제거효율을 연구하였다. NO 제거효율을 평가하기 위해 발열제가 내장된 Al₂O₃ 기판 표면에 TiO₂ 촉매와 인산염의 접착 바인더를 혼합하여 도포한 후 제조된 기판을 열처리하면서 실험을 수행하였다. 온도에 따른 촉매의 NO 제거효율을 평가하였고, 촉매의 물리화학적 특성을 위하여 XRD, SEM, TG-DTA, BET 분석을 수행하였다. NO_x 제거 효율은 시간에 따른 온도변화(250°C~500°C)로 20분에서 제거효율은 58.7%~65.9%이며, 30분에서 63.7%~66.0%로 나타났다. 질소산화물 제거용 SCR로 사용되는 TiO₂는 300°C가 제거효율이 가장 효율적인 것으로 판단된다.

주제어 : TiO₂, NO 제거, 대기오염, 질소산화물, 광촉매

Abstract : Fine dust in air pollutants is recognized as one of the most serious social environmental problems. Most of the NO_x is generated in a combustion process such as that of a coal-fired power plant, and therefore efficient elimination of the NO_x from the coal-fired power plants is needed. This study investigates the removal efficiency of using TiO₂, a photocatalyst, to remove NO_x by Selective Catalytic Reduction (SCR). To evaluate the NO_x removal efficiency, TiO₂ catalyst and phosphate binder were mixed on the surface of the Al₂O₃ substrate with the exothermic agent, and the substrate was heat-treated. The NO_x removal efficiency of the catalysts was evaluated according to the temperature, and XRD, SEM, TG-DTA and BET analyzes were performed to investigate the physicochemical properties of the catalysts. NO_x removal efficiency was 58.7%~65.9% at 20min, 63.7

†Corresponding author
(E-mail: ygpark@kangwon.ac.kr)

~66.0% at 30min with temperature change according to time(250°C~500°C). The TiO₂ used in the SCR for NO_x removal is judged to have the most efficient removal efficiency at 300°C.

Keywords : tio₂, NO removal, Air pollution, NO_x, Photocatalyst

1. 서론

경제발전과 인구 증가로 인하여 에너지 소비가 증가함에 따라 화력발전소, 소각로 등의 고정오염원과 자동차, 비행기 등의 이동오염원에서 배출되는 대기오염물질이 사회문제로 대두되고 있다[1]. 화석연료 연소공정에서 주로 발생하는 대기오염물질인 황산화물(SO_x)과 질소산화물(NO_x)은 산성비를 일으켜 토양을 황폐화하고, 광화학 스모그 생성을 유발하여 호흡기 질환의 원인이 되므로 인체에 유해한 물질로 분류된다[2]. 또한 최근 우리나라에서 가장 큰 문제로 주목받고 있는 미세먼지의 주요 전구체인 황산염과 질산염을 생성하므로 다양한 환경문제를 유발하는 대표적인 물질로 알려져 있다[3].

NO_x는 대기 중에 NO, NO₂, N₂O 등의 산화물 형태로 존재하며, NO₂가 가장 높은 농도를 나타내는데, 이는 같은 농도의 NO보다 유해하다[4]. N₂O는 낮은 고도의 대기층에서는 반응에 관여하지 않으므로 대기오염물질로는 분류되지 않지만, 고도의 대기층에서 반응하여 오존층 파괴를 유발하는 물질이다. 따라서 NO_x를 대기 중으로 배출하기 전에 반드시 제거해야 한다[5].

NO_x 배출과 관련된 환경규제의 시행 및 강화에 따라 각종 제어기술이 연구되고 있다. 연소제어를 이용하여 배출가스 중의 농도를 감소시키는 전처리 기술로는 연소 가스 재순환법, tangential firing 등이 있으며, 대기로 배출되기 전에 연소 가스를 제거하는 후처리 기술로는 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)과 선택적 무촉매 환원법(Selective Noncatalytic Reduction, SNCR)이 있다[6]. 연소과정에서 직접적인 연소제어로 NO_x의 배출을 감소시키기에는 어려움이 많으므로 경제적이면서 NO_x 제거효율이 우수한 SCR 기술을 주로 사용한다[7].

SCR 기술에서 상용화된 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 경우 300~400°C에서 높은 NO_x 제거효율을 보이며, 활성 온도가 고온이면 암모니아가 산화되어 NO를 증가시키고, SO₂를 산화시켜 발생한 SO₃

와 미반응 NH₃, H₂O가 반응하여 ammonium hydrogensulfate (NH₄HSO₄) 및 ammonium sulfate ((NH₄)₂HSO₄)를 생성한다[8]. Ammonium hydrogensulfate는 촉매 피독 및 반응기 하부 장치를 부식시키고, scale을 형성하여 전체공정에 악영향을 주게 된다. 따라서 NH₃ 산화 및 SO₂ 산화 반응을 줄이고 높은 NO_x 저감률을 갖는 저온 활성 조촉매에 대한 연구개발이 진행되고 있다[9,15].

SCR 촉매에 대한 최근까지의 연구 동향은 주로 촉매의 함량을 조절하여 높은 활성을 실현하는 데 집중하였으며, 현재까지 나온 여러 연구결과를 보면 주촉매인 V₂O₅의 함량이 높을수록 NO_x 제거효율은 향상하는 것으로 나타났다[10,13]. 하지만 최근 유럽을 중심으로 전 세계적으로 V₂O₅ 사용량에 대한 규제가 심해지고, 경제적인 측면에서도 V₂O₅의 함량을 줄여 원가를 절감하는 것이 바람직하다. SCR 촉매에서 중요한 역할을 하는 지지체 물질로 Al₂O₃, TiO₂ 등이 있는데, 여러 연구를 통해 TiO₂를 지지체로 사용한 경우, 촉매의 활성이 우수하게 나타나고, 높은 내구성을 가지는 것으로 알려져 있다[11,14].

본 연구에서는 화력발전소 NO_x의 제거법으로 SCR의 촉매로 TiO₂를 이용하여 화력발전소에서 배출되는 질소산화물을 발열체가 내장된 알루미늄(Al₂O₃) 표면에 인산염 접착바인더를 혼합하여 스프레이 분사법으로 도포 후 제조된 기판을 이용하여 질소산화물 제거효율을 실험하였다. 이를 위해서 XRD, SEM, TG-DTA, BET 등의 물리화학적 실험과 시간에 따른 온도별 NO 제거효율을 분석하였다.

2. 실험

2.1. 탈질촉매 제조

촉매 함침용 바인더 제조를 위하여 약 150°C에서 인산(H₃PO₄)에 수산화알루미늄(Al(OH)₃)을 P/Al 몰 비를 변화시키면서 실험한 결과 23비가

접착에 효과적이며, 불투과성을 일으키지 않아 가장 효율적이었다. 본 연구에서 사용된 TiO₂ 촉매는 CristalACTiV™ G5이며, 인산염 바인더와 메탄올을 혼합하여 Al₂O₃ 기판에 분무법을 이용하여 흡착하였고 그 과정은 다음과 같다.

먼저 TiO₂와 인산염 바인더를 조금씩 저어가며 혼합한다. 제조된 slurry 상태의 혼합용액에 methanol을 넣고 1시간 동안 교반한 후 spary를 이용하여 일정하게 Al₂O₃ 기판에 분사하고, 100 °C에서 1시간 동안 건조한다. 최종 단계로 slidacs를 이용하여 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C에서 각각 1시간씩 열처리하여 제조하였다. 실험 과정은 Fig. 1에 정리하였다.

2.2. 촉매 특성 분석

2.2.1. XRD (X-Ray Diffraction)

시료의 결정 구조는 고분해능 X-ray 회절분석기(D/Max-2500, Rigaku, Japan)를 이용하여 2θ 값이 5~80° 범위에서 2°/min의 속도로 실시하였으며, X-ray generator는 40kV이고, Radiation source로는 Cu Kα(λ=1.54059Å)를 사용하여 측정되었다.

XRD 분석에서는 각 촉매의 패턴을 기존의 reference와 비교하여 촉매의 결정 구조를 확인할 수 있다 (이우석, 2010). TiO₂ 결정 구조의 혼합 비율을 계산하기 위해서 anatase 와 rutile TiO₂의 주 특성 피크인 2θ=25° 와 27.5° 로 하였다. 평균입자크기를 계산하기 위하여 다음의 Scherrer's 식을 사용하여 구성비를 계산하였다. B는 반가폭, θ는 회절각, λ는 0.1506 nm(Cu Kα)이며, 식은 다음과 같다.

$$D = 0.9 \times \lambda / B \cdot \cos \theta \quad (1)$$

2.2.2. SEM (Scanning electron microscope)

촉매의 표면 상태를 관찰하기 위해 주사전자현미경(JSM-6300, JEOL, Japan)을 이용하여 분석하였다. SEM은 진공 중에 놓인 시료 표면을 1~100nm 정도의 미세한 전자선으로 x-y의 이차원 방향으로 주사하여 시료 표면에서 발생하는 2차 전자, 반사전자, 투과전자, 가시광, 적외선, X-선, 내부 기전력 등의 신호를 검출하여 모니터에 확대 상을 표시하며, 시료의 형태, 미세구조의 관찰이나 구성 원소의 분포에 대한 성분 분석을 하였다.

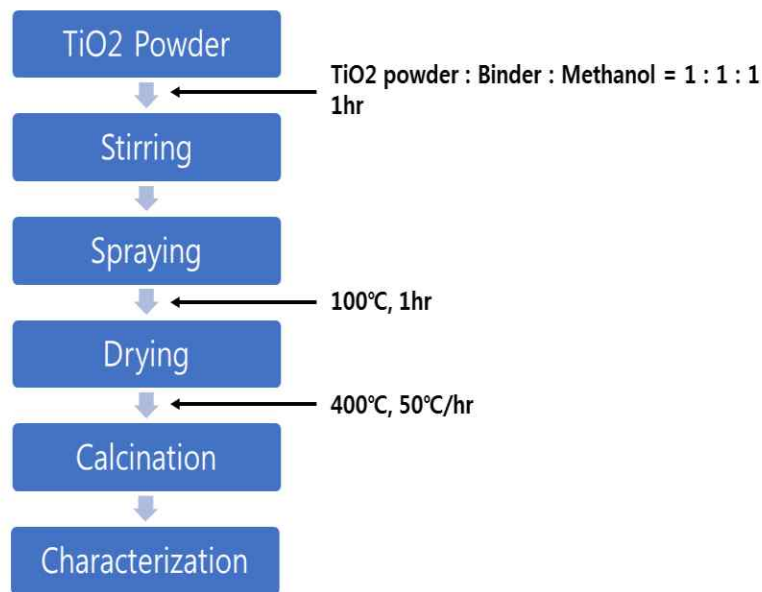


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure by process.

**2.2.3. TG-DTA (Thermo Gravimetry/
Differential thermal Analyzer)**

TiO₂ 분말 시료의 열화학적 성질을 조사하기 위하여 열중량 분석기(STA409PC, Netzsch, Germany)를 이용하여 분석하였다. 분석은 대기 조건에서 0~1000°C의 온도 범위에서 10°C/min의 승온 속도로 측정하였다.

2.2.4. BET (Surface Area Analyzer)

실험에 사용한 TiO₂의 열처리별 비표면적과 pore volume을 비교 분석하기 위하여 질소 흡착식의 비표면적측정기(ASAP-2020, Micromeritics, USA)를 이용하여 분석하였다.

2.3. 질소산화물 제거 반응장치

제조한 TiO₂ 분말의 NO 제거효율을 평가하기

위해 Fig. 2에 나타낸 활성 평가 장치를 사용하였다. 반응장치는 가스 주입부, 반응기, 반응 가스 분석 부분으로 구성하였다. 반응기에 공급되는 가스는 NH₃, NO를 사용하였으며 가스의 유량은 불 유량계를 사용하여 원하는 반응 조건에 맞게 유량을 조절하여 공급했다. 주입된 가스는 가스 공급관에서 혼합된 후 반응기로 유입하였다. 반응기는 내부 크기가 가로 126mm, 세로 21mm, 높이 23mm인 iron으로 제작하였으며, Al₂O₃ 기판을 고정하기 위하여 중앙에 지지체가 있는 형태이다. 반응기 온도는 Al₂O₃ 기판에 slidacs를 이용하여 일정 온도를 유지할 수 있게 조절하였다. Table 1에 기판의 온도별 slidacs 전압을 나타내었고, Table 2에 SCR로 질소산화물을 제거를 위한 조건을 나타냈으며, 이를 측정하기 위하여 temperature를 반응기 중앙에 설치하였다. 반응

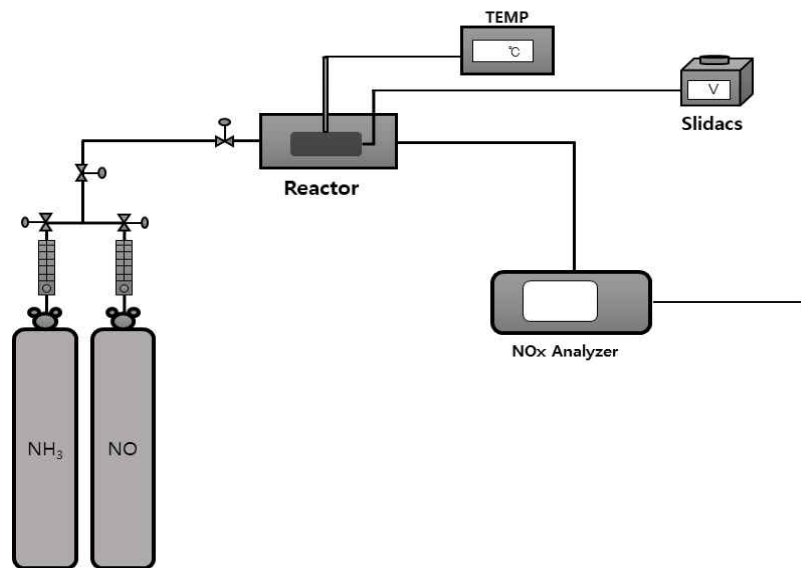


Fig. 2. Schematic diagram of De-NO reactor.

Table 1. Temperature by voltage

Slidacs Voltage (V)	55	70	80	90	100	110	120
Temperature (°C)	200	250	300	350	400	450	500

Table 2. Experimental conditions in the reactor

Temperature	NO Concentration	NH ₃ /NO	Space Velocity
250 ~ 500 °C	500 ppm	1.2	20,000/hr ⁻¹

전후의 농도를 측정하기 위하여 NO 농도는 Multi Gas Analyzer(DSM-XG, DONGWOO OPTRON)를 이용하여 측정하였으며, 반응 후 NO 농도를 측정한 후 백분율로 환산하여 활성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성 분석

3.1.1. XRD 분석결과

400°C에서 소성한 TiO₂의 결정 구조 변화를 관찰하기 위해 XRD(Rigaku, Japan) 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 TiO₂는 anatase, rutile, brookite의 3가지 결정상을 가지고 있다. Anatase는 준안정적 구조로 외부의 열적 에너지에 의해 비교적 안정한 rutile로 전이하게 되며, rutile 구조보다 활성이 높은 것으로 알려져 있다. 또한 입자와 결정의 크기, TiO₂ 표면의 불순물 및 반응물의 조성 등은 SO₄²⁻ 및 SiO₂의 존재는 상전이를 억제하는 것으로 알려져있다. 또한 SCR 촉매에서 anatase에서 rutile로의 상전이는 전형적으로 온도에 의존하는데 본 실험 온도 범위는 400°C까지로 Fig. 3에서 최대 피크가 회절각 25.200° 일 때 TiO₂ 촉매가 나타났으며, 면간거리는 3.5311Å이었다.

또한 회절각 53.890° 일 때 면간거리 1.8396Å로 SO₃ 피크가 나타났다.

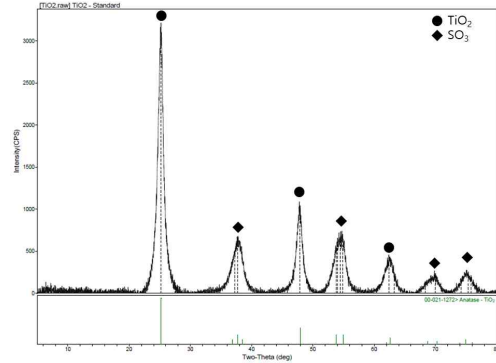


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of standard catalyst.

3.1.2. SEM 분석결과

Fig. 4은 나노구조의 TiO₂ 촉매와 인산염 바인더가 첨가된 시료의 표면 형상의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지이다. (a)는 100°C로 건조한 TiO₂ Powder, (b)는 400°C 열처리한 TiO₂ Powder 표면을 관찰하여 입자 사이에 미치는 영향을 관찰하였다. TiO₂ 분말을 100°C에서 건조한 후 촬영한 SEM 사진과 400°C까지 소성한 TiO₂ 분말의 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 400°C까지 소성한 시료의 경우 100°C에서 건

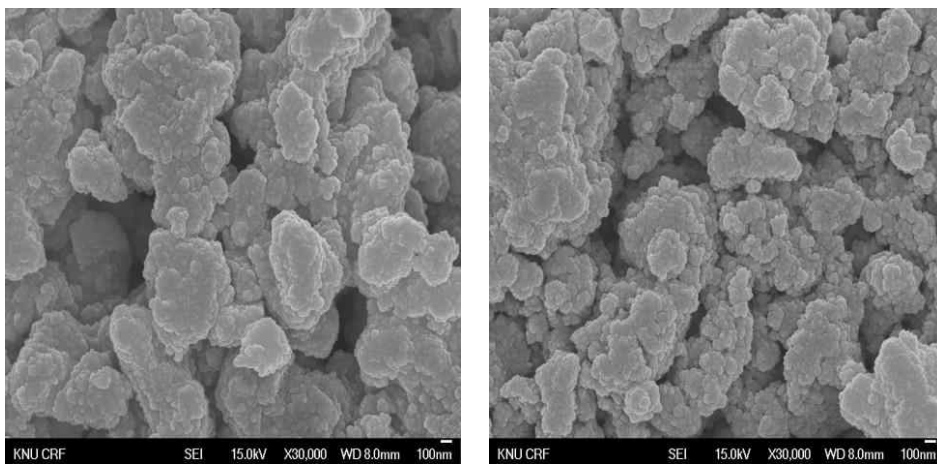


Fig. 4. Scanning electron microphotograph ($\times 30,000$) of catalyst.
(a) TiO₂ Powder, (b) 400°C TiO₂ Powder

조 시킨 시료에 비해 입자들이 응집되어있음을 알 수 있었다.

3.1.3. TG-DTA 분석결과

TiO₂ 시료의 열화학적 변화를 알아보기 위하여 TG(Thermo Gravimetric)/DTA(Differential Thermal Analysis) 분석을 수행하였다. 측정온도 범위는 상온에서 1,000°C까지이다. Fig. 6은 TiO₂ 촉매의 TG-DTA 분석결과다. 측정온도가 상온에서 110°C까지의 중량감소 0.45%는 시료 내 수분의 증발로 발생한 것이며, 110°C에서 200°C까지의 중량감소 0.25%는 약간의 결합수가 원인으로 판단된다. 그러나 200°C 이후의 중량감소 3.44%는 촉매 제조 시 첨가된 미량의 무기 바인더 소실이 원인으로 판단된다. 또한, 106.0°C에서의 흡열반응은 수분의 증발로 인한 반응으로 판단되며, 200°C~500°C의 발열반응은 바인더의 연소로 발생한 것이며, 774.0°C의 발열반응은 anatase형 TiO₂가 온도상승으로 인해 상전이가 이루어져 rutile형 TiO₂로 전이 되는 것으로 판단된다.

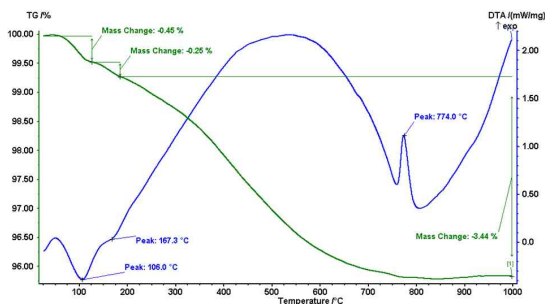


Fig. 5. Thermogravimetric-differential thermal analysis of standard catalyst.

3.1.4. BET 분석결과

열처리 온도에 따른 TiO₂ 촉매의 비표면적과 pore volume을 알아보기 위하여 BET 흡착법에 의해 비표면적을 측정하였다. Table 3은 TiO₂ 촉

매의 열처리 온도별 비표면적 분석결과이다. 250°C에서의 BET값은 6.90 m²/g이며, 300°C에서의 BET값은 6.36 m²/g, 350°C에서의 BET값은 5.50 m²/g, 400°C에서의 BET값은 4.61m²/g, 450°C에서의 BET값은 2.98 m²/g, 500°C에서 1.94m²/g 으로 나타났다. 열처리 온도가 증가함에 따라 TiO₂ 촉매의 비표면적이 감소한다.

3.2. NO 제거효율 결과

NO 제거효율은 아래의 식과 같이 계산하였으며, NO_{In}는 반응 전 NO 농도이며, NO_{Out}는 반응 후 NO 농도이다.

$$NO \text{ 제거효율}(\%) = \frac{NO_{in} - NO_{out}}{NO_{in}} \times 100 \quad (3)$$

NO 제거효율을 측정하기 위해서 제작된 반응기를 이용하여 NO/NH₃ 몰비는 1.2, 공간속도, 20,000hr⁻¹, 반응온도는 250~500°C, 반응 시간은 20, 30min으로 반응온도와 시간을 변화시키면서 실험을 수행하였다.

NO 제거효율 결과를 Table 4에 나타냈다.

Fig. 7은 온도 및 반응 시간을 20min 과 30min에서 반응온도에 따른 NO의 제거효율을 나타냈다. 20min 반응에서 250°C는 58.7%, 300°C는 64.9%, 350°C는 65.0%, 400°C는 65.1%, 450°C는 65.7%, 500°C는 65.9%로 나타났다. 30min 반응에서 250°C는 63.7%, 300°C는 65.2%, 350°C는 65.2%, 400°C는 65.8%, 450°C는 65.8%, 500°C는 66.0%로 나타났다. TiO₂를 이용한 질소산화물 제거는 SCR법으로는 300°C가 적정 온도로 판단된다.

4. 결론

선택적 촉매 환원(SCR) 으로 사용되는 TiO₂ 분말과 Al₂O₃ 기판을 이용하여 열처리 조건과 시간의 변화에 따른 질소산화물 제거효율을 분석하

Table 3. Specific surface area by temperature

	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
Specific Surface Area (m ² /g)	6.90	6.36	5.50	4.61	2.98	1.94

Table 4. NO removal efficiency results

Temperature (°C)	250	300	350	400	450	500	
20Min	NO In (ppm)	500					
	NO Out (ppm)	206.6	175.5	175.2	174.5	171.5	170.7
	Efficiency (%)	58.7	64.9	65.0	65.1	65.7	65.9
30Min	NO In (ppm)	500					
	NO Out (ppm)	181.7	174.1	174.0	171.2	170.8	170.1
	Efficiency (%)	63.7	65.2	65.2	65.8	65.8	66.0

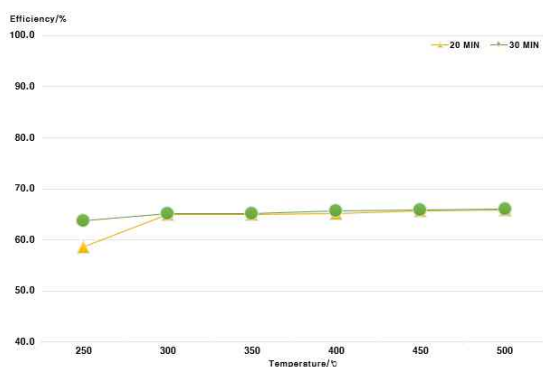


Fig. 6. NO removal efficiency by reaction time by temperature.

였다. 실험에 사용된 시료의 XRD 분석 결과 $2\theta = 25^\circ$ 에서 전형적인 anatase TiO₂의 결정상을 보였다. 분말 TiO₂와 400°C 열처리한 TiO₂ 시료의 미세구조는 열처리한 시료는 입자 사이가 더욱 응집되어있는 모습을 보였다. TG-DTA 분석 결과 100°C 부근의 중량감소는 수분 증발의 영향으로 인한 것이며, 촉매 제조 시 400°C까지만 소성하므로, 400°C~700°C의 중량변화는 미량의 바인더가 소실되면서 생기는 변화이다. 774.0°C의 발열반응은 anatase형 TiO₂가 온도 상승으로 rutile형 TiO₂로의 상전이에 의한 것이다. 비표면적은 TiO₂ 촉매의 반응온도에 따라 250°C에서

6.90m²/g, 300°C에서 6.36m²/g, 350°C에서 5.50m²/g, 400°C에서 4.61m²/g, 450°C에서 2.98m²/g, 500°C에서 1.94m²/g이다. NO 제거효율은 20min 반응에서 250°C는 58.7%, 300°C는 64.9%, 350°C는 65.0%, 400°C는 65.1%, 450°C는 65.7%, 500°C는 65.9%로 나타났다. 30min 반응에서 250°C는 63.7%, 300°C는 65.2%, 350°C는 65.2%, 400°C는 65.8%, 450°C는 65.8%, 500°C는 66.0%로 나타났다. 20min과 30min에서 제거율은 64.9~66.0%로써 질소산화물 제거용 SCR로 사용되는 TiO₂는 300°C가 제거효율이 가장 효율적인 것으로 판단된다.

감사의 글

2017년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비로 연구하였으며(관리번호-620170058), 본 연구에 도움을 주신 우주테크(주)에 감사합니다.

References

1. A. Khoshhal, M. Rahimi, A. A. Alsairafi, "CFD study on influence of fuel temperature on NO_x emission in a HiTAC furnace", *Int. Commun Heat Mass*

- Transfer.*, Vol.38, No.10 pp. 1421–1427, (2011).
2. C. D. Cooper, F. C. Alley, *Air Pollution Control: A design approach*, pp. 485–513, Waveland Press, Inc., (1994).
 3. B. K. Gullett, P. W. Groff, M. L. Lin, J. M. Chen, "NO_x Removal with Combined Selective Catalytic Reduction and Selective Noncatalytic Reduction: Pilot-Scale Test Results", *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, Vol.44, No.10 pp. 1188–1194, (1994).
 4. J. Biener, M. Baurmer, J. Wang, R. J. Madix, "Electronic structure and growth of vanadium on TiO₂(110)", *Surface Science*, Vol.450, No.1–2 pp. 12–26, (2000).
 5. M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, "Reaction pathway in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO₂ at Low Temperature", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.40, No.1 pp. 52–59, (2001).
 6. S.-S. Park, *Thermal Behavior of TiO₂-based honeycomb Type SCR Catalyst and the Influence of Cell Density on the Reaction Efficiency*, Ph. D. Dissertation Gyeongsang National University, (2010).
 7. V. I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon, "Catalytic removal of NO", *Catal. Today.*, Vol.46, No.4 pp. 233–316, (1998).
 8. R. H. Perry, D. W. Green, J. O. Maloney, *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Ed.*, pp. 26–28, New York : McGraw-Hill, (1997).
 9. T. S. Hwang, M. K. Pak, Y. W. Rhee, H. G. Woo, "A study on the Activity of V₂O₅/TiO₂ Catalyst for NO_x Removal", *J.Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol.14, No.2 pp. 202–207, (2003).
 10. S. Andreoli, F. A. Deorsola, C. Galletti, R. Pirone, "Nanostructured MnO_x catalysts for low-temperature NO_x SCR", *Chem. Eng. J.*, Vol.278, No.15 pp. 174–182, (2015).
 11. Y. B. Zeldovich, "The Oxidation of Nitrogen in combustion and Explosion", *Acta. Physicochim.*, Vol.4, No.21 pp.577–628, (1946).
 12. G. J. Kim, S. M. Lee, S. C. Hong, "A study on the Reaction Characteristics of the NH₃ Oxidation over W/TiO₂", *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 24, No. 6, pp.645–649, (2013).
 13. H. T. Jang, Y. K. Park, Y. S. Ko, and W. S. Cha, "Selective Catalytic Oxidation of Ammonia in the Presence of Manganese Catalysts", *Korean Chem. Eng. Res.*, No.46, pp.498, (2008).
 14. E. Slavinskaya, S. Veniaminov, P. Notte, A. Ivanova, A. Boronin, Y. Chesalov, I. Polukhina, and A. Noskov, "Studies of the mechanism of ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn-Bi-O/ α -Al₂O₃ catalyst", *J. Catal.*, Vol.222, No.1, pp.129–142 (2004).
 15. A. Akah, C. Cundy, and A. Garforth, "The selective catalytic oxidation of NH₃ over Fe-ZSM-5", *Appl. Catal. B*, Vol.59, No.3, pp.221–226, (2005).