

Urea-SCR 시스템에서의 Cu-ZSM5/알루미나 비드 촉매필터의 De-NOx 특성

장 영 상¹⁾ · 신 영 섭¹⁾ · 이 병 준²⁾ · 박 재 구^{*1)}

한양대학교 지구환경시스템공학과¹⁾ · 한국 에이브이엘²⁾

De-NOx Characteristics for Cu-ZSM5/Alumina Beads Catalyst Filter in Urea-SCR System

Youngsang Jang¹⁾ · Youngseop Shin¹⁾ · Byoungjun Lee²⁾ · Jaikoo Park^{*1)}

¹⁾Department of Geoenvironmental System Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

²⁾AVL Korea Co., Ltd., 4 & 5F Baek-a Bldg., 1668-20 Seocho 1-dong, Seocho-gu, Seoul 137-881, Korea

(Received 20 November 2007 / Accepted 8 April 2008)

Abstract : The catalytic filter of Cu-ZSM5/alumina beads was considered to reduce NOx in the urea SCR system. Catalytic support of porous alumina beads with mean pore size 130 μ m and porosity 75~83% were prepared using foaming and gel-casting method. The Cu-ZSM5 catalysts were coated on the supporting alumina beads using Cu(NO₃)₂ by ion exchange method. After a washcoating process was applied to coat 10w% Cu-ZSM5 on porous alumina bead, coating layer was estimated 20 μ m in thickness. The characterization and the feasibility as a catalytic supports were investigated. And the NOx conversion test in Cu-ZSM5/Alumina Beads filter system was conducted by using Urea as reductants under laboratory test. The NOx conversion was increased as size and porosity of beads and observed more than 95% excellent NOx conversion above 300°C

Key words : Porous ceramic beads(다공성 세라믹 비드), Cu-ZSM5(zeolite secony mobile-5), Catalyst filter(촉매필터), Diesel Vehicle(디젤자동차)

1. 서 론

질소산화물은 대도시 대기오염의 주원인으로 광화학 스모그, 산성비, 오존층파괴와 온실효과 등을 유발한다. 디젤 엔진으로부터 배출되는 질소산화물을 줄이기 위한 urea-SCR 시스템은 이동성과 취급이 용이한 특징을 가진 urea를 대체 환원제로 이용하는 선택적 촉매 환원법이다.^{1,2)} Baik 등은 질소산화물 제거에 있어 Cu-ZSM5 촉매를 사용한 urea-SCR 기술이 NH₃-SCR 기술을 대체할 수 있으며 질소산화물을 제거를 위한 환원제로서 urea가 SCR 반응 시스템에 효율적으로 사용될 수 있다고 보고하

였다.³⁾ 또한 Iwamoto 등은 질소산화물 분해에 Cu-Zeolite 계 촉매가 높은 효율을 나타낸다고 보고하였다.⁴⁾

이러한 경유자동차의 질소산화물 제거기술에 사용되는 필터는 여과효율이 우수해야 하며 배압이 적어 가능한 한 연료소모율을 상승시키지 말아야 한다. 또한 재생시 발생하는 온도를 견딜 수 있는 내열성 및 내구성이 있어야 하므로 하니컴형의 세라믹 지지체가 보편적으로 사용되고 있다.

그러나 하니컴형 세라믹 필터는 벌집모양의 구조로서 제조단가가 높으며 열충격과 같은 이상연소현상에 의해 쉽게 파손되며 한번 손상된 필터는 그 기능을 상실하게 되어 필터의 장기적인 사용이 곤란

*Corresponding author, E-mail: jkpark@hanyang.ac.kr

한 실정이다.⁵⁾ 이에 비해 비드형 세라믹 필터의 경우 이상연소현상에 의한 파손위험이 없으며 다양한 구조의 캐닝이 용이하여 하니컴형의 대체 소재로 평가되고 있다. 비드형 필터의 적용 사례는 1970년대 처음 이루어졌으며 Pt/ γ -Al₂O₃ 비드형 필터를 LNC(lean NOx catalyst) 시스템에 적용한 연구도 이루어졌다.⁶⁾ 본 연구에서는 이러한 비드형 지지체를 Cu-ZSM5 촉매를 이용한 urea-SCR 시스템에 적용하여 디젤엔진용 촉매필터의 압력손실 및 De-NOx 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 필터지지체 제조

본 연구에서는 필터 지지체로써 열 충격에 강하며 다양한 구조의 필터설계가 가능한 고기공률의 다공성 세라믹 비드 필터를 이용하였다.

지지체 제조를 위한 출발원료는 알루미나 (Showadenco, Japan)를 사용하였다. 먼저 고농도의 원료 슬러리를 제조하기 위해 어트리션 밀을 사용하여 슬러리의 입도를 3 μ m 이하로 분쇄하였다. 또한 고농도 슬러리 제조 시 시료의 입도가 작을수록 서로간의 인력으로 인하여 응집이 나타난다. 이에 액중 입자표면 전하를 바꿈으로서 입자간 척력을 부여하여 응집이 없는 분산 상태로 입자가 존재해야 한다. 본 실험에서 첨가된 분산제는 음이온성 분산제 polyacrylic acid sodium salt(PAA, Sigma-Aldrich Chemical, Inc)를 이용하였다. 제조된 슬러리의 농도는 45 vol%이며, 계면활성제 SLS (sodium lauryl sulfate, Samchun Pure Chemical)를 첨가하여 발포 슬러리를 제조하였다. 이후 비드 형태의 필터 지지체는 발포슬러리를 액중 조립법으로 성형 후 건조하였다.⁷⁻⁹⁾ 성형체는 60°C에서 24시간 건조한 후에 1550°C에서 4시간 동안 소성하였다.

2.2 촉매필터 제조

2.2.1 촉매제조

Fig. 1은 ZSM5(Si/Al ratio = 23인 제올라이트)에 Cu 및 Pt 촉매담지 공정을 나타낸 것이다. 촉매는 일정량의 ZSM5를 Cu 및 Pt 금속 수용액에 넣은 후

80°C에서 하루정도 이온교환시켜 제조하였다. 제조된 촉매는 증류수로 3회 정도 세척하고, 110°C에서 건조시킨 후 500°C에서 4시간동안 소성하였다. 이온교환 초기에 암모니아수를 소량 첨가하여 용액의 pH를 7.5로 조절하여 과량의 Cu 및 Pt가 이온교환될 수 있도록 하였다.

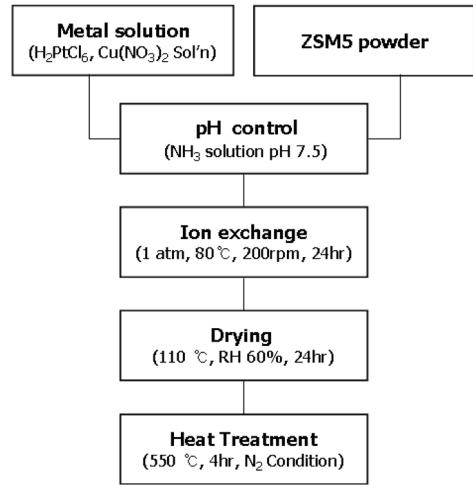


Fig. 1 Flow chart for catalyst preparation process

2.2.2 워시코팅공정

워시코팅 공정을 Fig. 2에 나타내었다. 코팅용 슬러리는 Cu-ZSM5, Pt-ZSM5 촉매와 증류수를 일정비율로 혼합후 불밀링하여 평균입도가 4 μ m가 되도록 하였다. 이때 담체와 워시코팅액과의 충분한 접촉

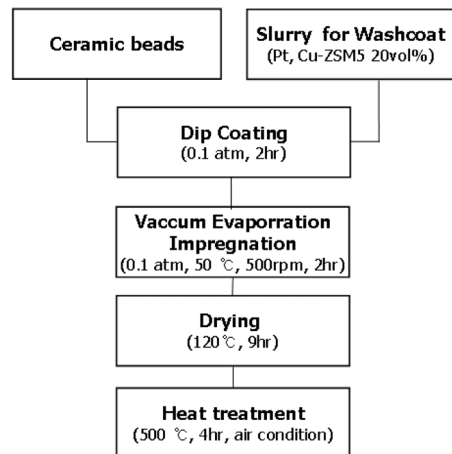


Fig. 2 Flow chart for washcoating process

력을 위해 바인더로 알루미늄산화물(20% solid content)을 첨가하였다.

제조한 코팅 슬러리를 진공함침 농축법(Vacuum Evaporation Impregnation (VEI) method5))을 이용하여 비드형 지지체에 워시코팅시켰다. 코팅후 과잉의 용액은 Air blowing하여 제거, 코팅된 시편을 120°C에서 1일간 건조시킨후, 500°C에서 3시간 동안 열처리하였다. 이때 담지량이 담체 무게의 대략 10%가 될 때까지 반복하여 코팅하였다.

2.3 촉매필터 특성평가

2.3.1 촉매 및 워시코팅 평가

Cu-ZSM5촉매의 미세구조를 TEM(Transmission Electron Microscope, JEOL 300KV)을 이용하여 촬영하였으며 X선 회절분석기(X-Ray Diffractometer, XD-610, Shimadzu, Kuca, Monochrometer, 30KV, 20mA)를 이용하여 촉매의 결정상을 분석하였다. 또한촉매의 비표면적은 비표면적 분석기(ASAP 2010)를 이용하여 측정하였다.

Cu-ZSM5 촉매 코팅된 비드 필터의 워시코트 층과 그 위에 코팅된 구리의 존재를 SEM(Scanning Electron Microscope), EDX(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) 분석을 통하여 측정하였다.

2.3.2 압력손실 측정

세라믹 비드형 필터의 유체흐름에 대한 압력손실을 측정하였다. Fig. 3은 세라믹 비드 지지체 및 촉매코팅된 비드형 필터의 압력손실을 측정하는 실험장치를 나타낸 것이다. 압력손실은 필터 전후단에 차압계를 설치하고 유량에 따른 차압을

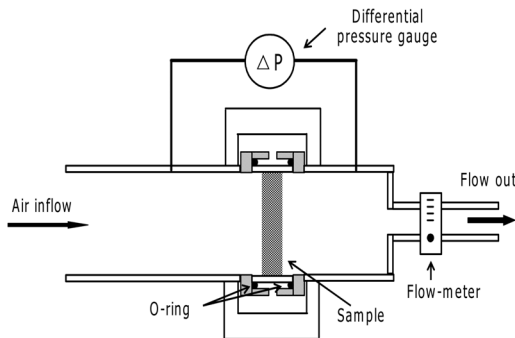


Fig. 3 A schematic of experimental pressure drop test

측정하였다. 시험관의 길이는 100mm로 하였으며 공기의 유량은 2.0L/sec까지 0.5L/S간격으로 시험하였다. 비드의 크기에 따른 영향과 기공율에 따른 영향을 알아보기 위한 실험조건으로 비드의 크기는 1, 2, 5mm, 기공율은 0, 75%로 각각 하였다.

2.4 NOx 제거 특성 실험

2.4.1 반응장치

제조된 촉매 필터의 NOx(NO₂, NO) 제거 효율을 측정하기 위한 실험장치를 구축하였다. Fig. 4는 본 연구에서 사용된 성능 평가 시스템의 모식도이다. 이 실험 장치는 크게 가스주입부분, urea 주입부분, 반응기 부분 그리고 반응가스 분석부분으로 구성되어 있다.

반응기에 공급되는 가스는 NO, O₂, N₂로 각 실린더로부터 유량계(Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 조절하였으며 NH₃는 Urea용액을 정량펌프를 이용하여 주입하였다. 실험조건은 Table 1과 같다.

한편, NOx 전환율은 필터 유입 전후의 NOx 농도를 측정하여 계산하였다.

Table 1 Experimental conditions in De-NOx reactor

Cu loading (w%)	2.5 ~ 5.5
Reaction temperature (°C)	150 ~ 500
Space velocity (h ⁻¹)	20000, 25000, 30000
NO (ppm)	500
NH ₃ /Urea (ppm)	500
O ₂ (%)	5
H ₂ O (%)	5
N ₂	Balance

3. 결과 및 고찰

3.1 지지체의 기공구조

필터지지체로 사용된 세라믹 비드의 기공구조를 평가하였다. 발포법으로 제조된 지지체의 기공율은 75~83%이었으며, 그 중 열린 기공율(open porosity)은 94~97%, 고립 기공율(close porosity)은 3~6%이었다.

Fig. 5는 제조된 세라믹 비드의 외관 및 기공구조

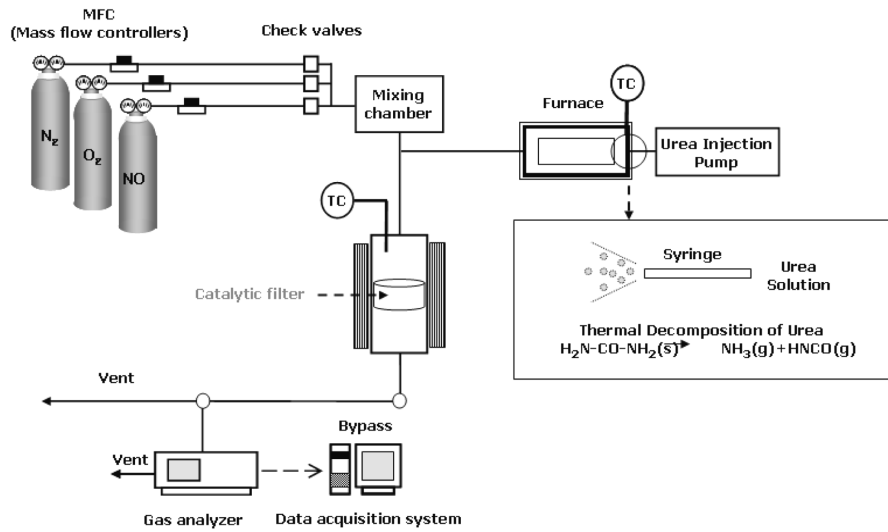


Fig. 4 A schematic diagram of De-NOx reactor

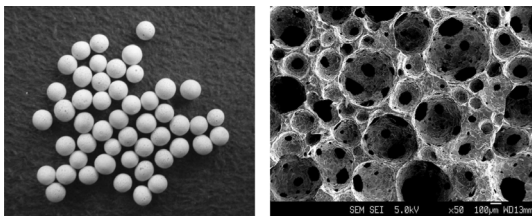


Fig. 5 Appearance and microstructures of alumina beads support

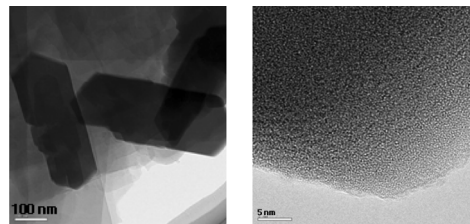
의 SEM 사진이다. 지지체 비드의 형상은 구형이며 기공이 열린 기공으로 수많은 채널로 연결되어 형성된 것을 알 수 있다. 한편 지지체의 기공크기 분포는 50~300 μm 였으며 평균 크기는 약 130 μm 임을 알 수 있었다.

3.2 촉매필터 특성평가

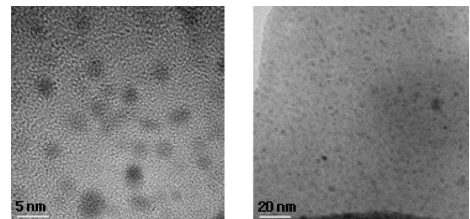
3.2.1 촉매 및 워시코팅 평가

3.2.1.1 미세구조

촉매지지체인 ZSM5 입자에 대한 세공구조 및 촉매담지 여부를 TEM(Transmission Electron Microscope, JEOL 300KV) 분석을 통하여 평가하였다. ZSM5는 수백nm크기의 판상형 입자로서 기공크기가 2nm이하로 나타났다(Fig. 6(a)참조). 또한 워시코팅 후의 ZSM5 입자 표면에는 촉매 Cu입자가 고르게 분포되어 있음을 알 수 있었다(Fig. 6(b)참조).



(a) Particle shape and pore distribution



(b) Distribution of Ion exchanged Cu on ZSM5 substrate

Fig. 6 TEM photo of Cu-ZSM5 catalyst

3.2.1.2 결정상

Fig. 7은 Cu-ZSM5의 결정화 특성을 확인하기 위한 X선 회절분석 결과이다. X선 회절 결과 촉매 Cu는 CuO의 산화물 형태로 일부 존재하고 있는 것을 알 수 있다.

3.2.1.3 비표면적

Table 2에서 비표면적 분석기(ASAP 2010)를 이용하여 Cu 담지량에 따른 촉매 필터의 비표면적을 비

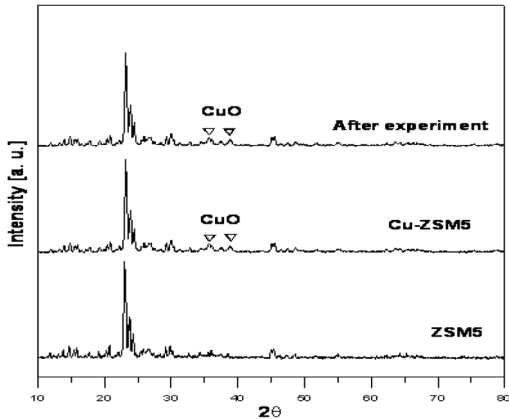


Fig. 7 XRD patterns of catalytic filter

Table 2 BET surface area of catalytic as a Cu loading

Cu-ZSM5 catalyst	
Cu loading (wt%)	Surface area (m ² /g)
2.5	402
3.2	386
4.2	373
5.5	362

교하였다.

ZSM5 워시코팅으로 인해 비드 지지체의 비표면적이 2.38m²/g에서 360~400m²/g으로 증가함을 알 수 있다. 한편 적정 농도 이상 워시코팅된 Cu의 경우에는 지지체 비표면적이 1wt%당 10~15m²/g 정도 오히려 감소하는 경향을 보였다.

이는 촉매가 적정농도 이상 담지되었을 경우에는 기공의 막힘(closing) 현상 등으로 인해 오히려 가스 와 반응할 수 있는 촉매의 표면적을 감소시켜 NOx 전환율이 저하 될 것으로 판단된다.

3.2.1.4 워시코팅층 평가

Fig. 8은 제조한 세라믹 비드 지지체의 단면을 나타낸 것이다. 사진에서 보는 바와 같이 필터 지지체 위에 코팅된 워시코팅층(washcoat layer)의 두께는 약 20~30μm정도이었으며 다공성 비드 기공 내에 Cu-ZSM5촉매가 존재함을 확인하였다. 또한 제조된 비드 필터상의 Cu촉매 및 표면의 화학성분을 알아보기 위해 EDX를 측정 한 결과 Cu-ZSM5/Alumina 비드 필터표면에 Cu의 존재를 확인하였다.

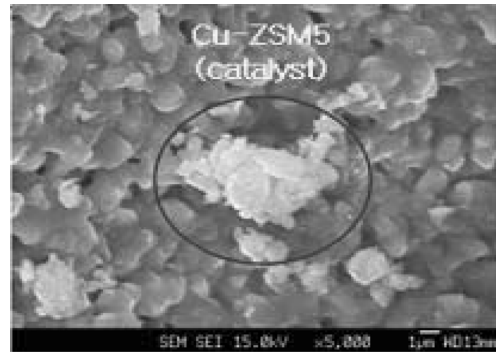


Fig. 8 Cross section of Cu-ZSM5 layer coated on alumina beads support

3.2.2 압력손실 특성

디젤 자동차 배출가스 필터로의 적용 가능성을 테스트하기 위하여 촉매코팅된 비드형 충전 필터에 대한 압력손실 특성을 조사하였다. Fig. 9는 비드크기와 기공율에 따른 비드 촉매 필터의 압력손실변화를 나타낸 것이다. 실험에 사용된 비드의 직경은 1mm, 2mm, 5mm이며 기공율은 0%, 75% 이다. 압력손실은 유량이 1l/sec 증가 할수록 35~85mbar 이상 증가하였으며, 비드 직경이 클수록, 기공율이 높을수록 적은 것으로 나타났다. 또한 1mm 비드의 기공율 증가에 따른 배압차이보다 5mm 비드의 경우 기공율에 증가에 따른 압력손실차이는 크게 나지 않았다. 이는 비드의 직경이 커짐에 따라 비드 간극의 크기는 커지므로 비드의 직경이 커질수록 가스의 기공에 의한 확산보다 간극에 의한 확산의 영향이 더 크므로 압력손실이 줄어든다고 판단된다.

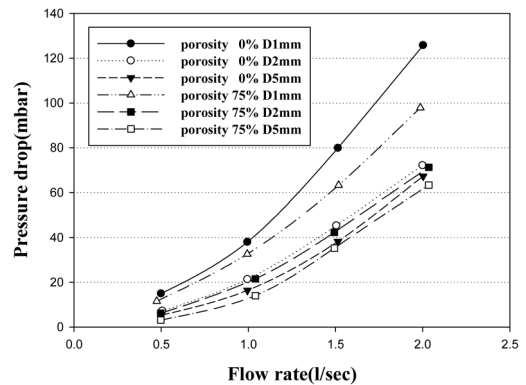


Fig. 9 Variation of pressure drop with a flow rate in alumina beads catalyst

3.3 NOx 제거 특성

3.3.1 촉매 담지량 및 종류의 영향

Cu 촉매 함량에 따른 NOx 전환율을 나타낸 것이다(Fig. 10참조). 이때 사용된 담지된 촉매 농도는 각각 2.5, 3.2, 4.2 5.5 wt%로 하였다. 운전 조건은 공간속도 20000h⁻¹, O₂ 농도 5%, H₂O 5%에서 촉매과우더의 NOx 전환율을 테스트한 결과이다. 촉매 담지량의 경우, 담지량이 증가할수록 전환율은 증가하지만, 담지량이 4.2wt% 이상이 되면 더 이상 전환율의 증가가 나타나지 않는다. 결과에서 알 수 있듯이, 적정량 이상으로 촉매를 담지 했을 경우 효율이 오히려 감소하는 현상이 나타났다. 이는 Table 2에서도 알 수 있듯이 과량의 촉매담지로 인하여 촉매 표면적이 감소되었기 때문인 것으로 생각된다.

촉매 종류에 따른 전환율을 비교하기 위하여 Cu-ZSM5와 Pt-ZSM5 촉매를 기공율이 83%인 비드에 워시코팅하여 공간속도 20000h⁻¹, O₂ 농도 5%, H₂O 5% 조건하에서 실험하였다. 각 촉매의 농도를 제어 함으로서 촉매 함량을 각각 Cu(4.2, 3.2 wt%), Pt (0.05, 0.03 wt%)로 조절하여 실험하였으며, 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Cu-ZSM5 촉매는 반응온도가 250°C에서 400°C로 증가함에 따라 NOx 제거 능력도 증가하는 것을 볼 수 있었으나, 반응온도 500°C에서는 오히려 전환율이 저하되는 경향을 보이고 있다. 이는 Iwamoto 등이 보고한 바와 같이 500°C 이상의 고온에서는 환원제에 의한 환원작용보다는 주로 급격한 산화에 의하여 NOx 제거능력이 저하되는데 그 원인이 있는 것으로 사료 되어진

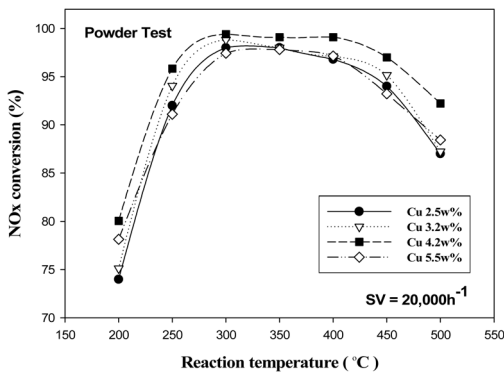


Fig. 10 The correlation between Cu loading and NOx conversion for Cu-ZSM5 powder

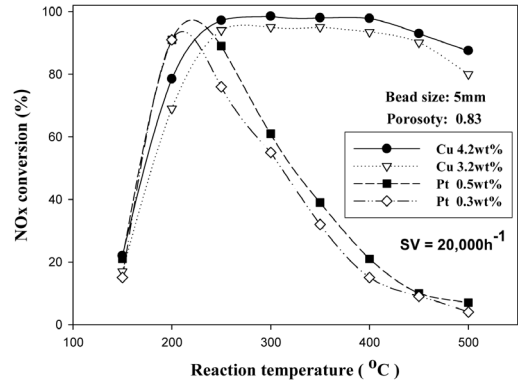


Fig. 11 The correlation between Catalyst and NOx conversion in beads catalyst filter

다.⁴⁾ Pt-ZSM5 촉매의 경우 150~230°C 영역의 저온에서는 Cu-ZSM5에 상응하는 높은 전환율을 보였지만 반응온도가 증가함에 따라서 전환율이 급격히 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 Pt 계열 촉매들의 높은 산화력으로 인하여 환원제로 작용하는 NH₃를 산화시켜 환원력을 감소시키는데 기인하는 것으로 생각된다.

3.3.2 세라믹 비드 지지체의 영향

비드의 크기에 따른 전환율을 비교하기 위하여 기공율 83%, 직경 1, 2, 5mm의 비드에 Cu-ZSM5를 워시코팅하여 상기와 동일한 실험조건하에서 NOx 전환율을 측정하였다.

비드의 기공율에 따른 전환율을 비교하기 위하여 직경 5mm, 기공율 0, 75, 83%인 비드에 Cu-ZSM5를 워시코팅하여 상기와 동일한 실험조건하에서 NOx 전환율을 관찰하였다. Fig. 12에서 보는바와 같이 기공율이 증가할수록 NOx 전환율이 증가하여 최대 10% 정도의 차이를 나타내었다. 이는 기공율이 증가할수록 가스와의 접촉 면적이 증가하기 때문이라 판단된다.

3.3.3 환원제 및 반응온도의 영향

본 연구에서는 NOx의 환원제로 NH₃/Urea(CO(NH₂)₂)를 사용하였다. Fig. 13에서 보면 환원제의 주입량에 따른 NOx의 전환율은 NH₃/NO의 몰비가 0.6에서 1로 증가 되었을 경우 약 50% 증가하였다. 이는 환원제의 주입량에 따른 NOx의 전환율에 있어 환원제의 양이 차지하는 역할이 매우 크다는 것

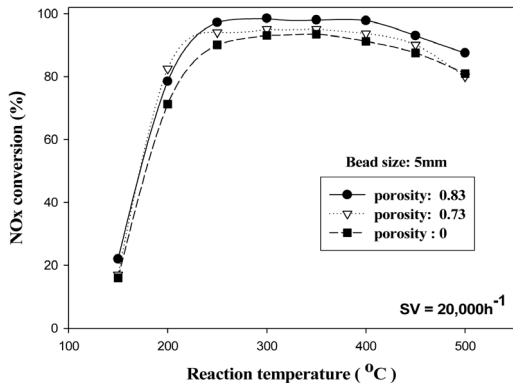


Fig. 12 The correlation between Porosity and NOx conversion in catalytic filter

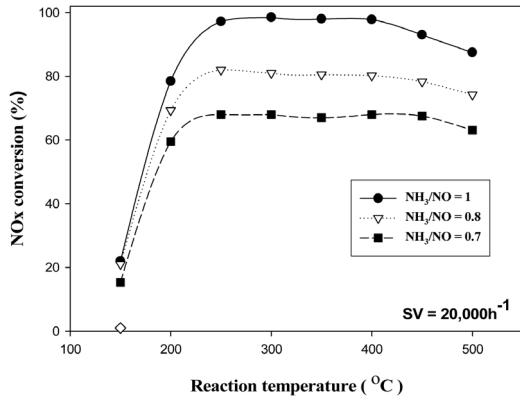


Fig. 13 The correlation between reaction temperature and NOx conversion for different NH₃/NO ratio

을 알 수 있다.

Cu 등과 같은 전이금속 촉매는 높은 온도 범위 (>300°C)에서 높은 전환율을 나타내며, N₂에 대한 높은 선택도를 갖고 있어 N₂O가 발생되지 않고 모두 N₂로 전환된다는 사실을 본 연구의 결과에서도 알 수 있었다.

Fig. 14는 Cu-ZSM5/alumina 촉매필터의 반응온도 150~500°C 범위에서의 NOx 전환율 및 암모니아 슬립량을 나타낸 것이다. 운전조건은 SV = 20000h⁻¹, 25000h⁻¹, 30000h⁻¹, Cu loading = 4.2wt%, O₂ = 5%, H₂O = 5%이다. 실험 결과 NH₃/NO = 1일 때 온도 300~400°C에서 NOx 전환율이 약 90~95% 정도로 가장 높게 나타난 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 Baik등의 실험에서도 알 수 있듯이 하니컴형 촉매필터에서도 250°C이상에서 90%이상의 높

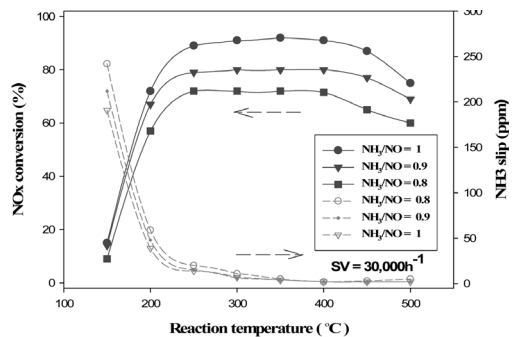
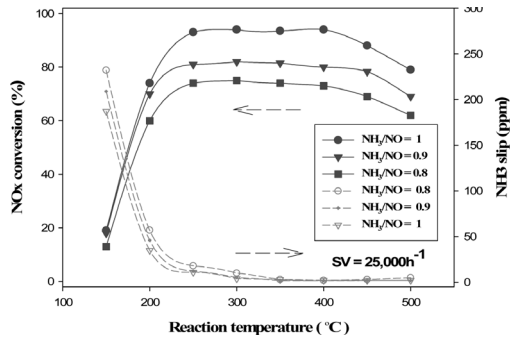
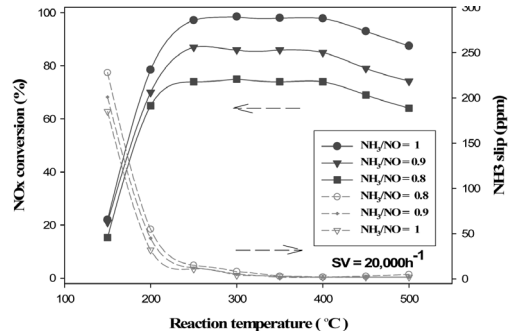


Fig. 14 Catalytic activities and NH₃ slip of catalytic filter for the reaction of NOx depend on NH₃/Urea feed ratio as a function of temperature ; Reaction condition: NH₃/NO=1, O₂=5%, H₂O=5%, Cu loading=4.2wt%

은 전환율을 가진다는 것을 알 수 있다.¹⁰⁾ 이러한 실험 결과를 통해 본 실험에서 사용한 Cu-ZSM5 비드 촉매필터의 최고 활성 온도는 300~400°C인 것으로 판단되었다.

3.3.4 NH₃ slip

Urea의 열분해에 의해 생성되는 NH₃는 과량 주입 될 경우 가스와 반응하지 않고 배출되는 NH₃ Slip 현상이 발생하게 된다. 미반응한 NH₃는 대기를 오염

시킬 뿐 아니라 2차 오염물질을 생성하여 대기질에 악영향을 미치며 기기의 부식을 초래하기도 한다. Fig. 14에서 보논바와 같이 공간속도 20000, 25000, 30000h⁻¹의 구간에서 NOx 전환율이 90%이상으로 증가함에 따라 NH₃ Slip 양은 현저히 줄어들어 300°C이상에서는 거의 발생하지 않음을 알 수 있다. 공간속도가 커짐에 따라 전환율이 감소한다는 것은 기지의 사실이다. 제조된 촉매필터는 공간속도가 증가함에 따라 전환율이 감소되었으며, 최고 효율을 보이는 구간에서 공간속도 20000, 25000, 30000h⁻¹을 비교 해 보았을 때 최대 18%이상의 비교적 큰 폭의 효율 감소를 보였다.

4. 결론

Cu-ZSM5/alumina 비드 촉매필터의 제조 및 NOx 제거특성을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 구형 세라믹 비드 지지체를 이용한 Cu-ZSM5/alumina 촉매필터를 제조하였다. 지지체는 기공 크기 약 180 μ m이며, 기공률 80%인 연속성 기공 구조를 가지는 3차원 망상형 구조를 갖으며 Cu-ZSM5 촉매층의 두께는 약 20~30 μ m이었다.
- 2) NOx 전환율 평가 시험으로부터 Cu의 최적 담지량은 4.2wt%로 나타났다. 또한 Pt 촉매는 저온인 230°C에서, Cu 촉매의 경우 250~400°C에서 각각 최고 전환율을 보였다. 또한 NH₃/NO의 몰비가 0.6 ~ 1로 증가하면서 NOx 전환율은 증가하였으며, 반응온도가 증가할수록 NH₃ slip 양이 줄어들며 300°C 이상에서는 거의 발생하지 않았다.
- 3) 한편 필터지지체 세라믹 비드의 직경이 크고 기공율이 높을수록 NOx 전환율은 증가하였다. 이는 반응가스와 촉매가 반응하는 면적이 증가하였기 때문으로 판단된다.

References

- 1) M. Koebel, M. Elsener and M. Kleemann, "Urea-SCR: A Promising Technique to Reduce NOx Emissions from Automotive Diesel

- Engines," Catal. Today, Vol.59, pp.335-345, 2000.
- 2) W. R. Miller, J. T. Klein, R. Mueller, W. Doelling and J. Zuerbig, "The Development of Urea-SCR Technology for US Heavy Duty Trucks," SAE 2000-01-0190, 2000.
- 3) J. H. Baik, S. D. Yim, I. S. Nam, Y. S. Mok, J.-H. Lee, B. K. Cho, and S. H. Oh, "Control of NOx Emissions from Diesel Engine by Selective Catalytic Reduction(SCR) with Urea," Top. Catal. Vol.30/31, pp.37-41, 2004.
- 4) H. Yahiro and M. Iwamoto, "Copper Ion-exchanged Zeolite Catalysts in De NOx Reaction," Appl. Catal., Vol.222, Issue.1-2, 2001.
- 5) C. Weaver, "Trap-Oxidizer Technology for Light Duty Diesel Vehicle: Status, Prospects, and Current Issues," SAE 831713, pp.1-18, 1983.
- 6) J. W. Park, J. H. Park and J. K. Park, "De-NOx Characteristics for Pt/ γ -Alumina/Cordierite Foam Filter of Beads Shape," J. Korean Society For Atmospheric Environment, Vol.23, No.3, pp. 277-285, 2007.
- 7) J. K. Park and J. S. Lee, "Preparation of Porous Cordierite using Gelcasting Method and Its Feasibility as a Filter," J. Porous Mater., Vol.9, pp. 203-210, 2003.
- 8) J. S. Lee and J. K. Park, J. K., "Processing of Porous Ceramic Spheres by Pseudo-double-emulsion Method," Ceram. Int., Vol.29, pp. 271-278, 2003.
- 9) J. K. Park, J. H. Park, J. W. Park, H. S. Kim and Y. I. Jeong, "Preparation and Characterization of Porous Cordierite Pellets and Use as a Diesel Particulate Filter," Separation and Purification Technology, Vol.55, pp.321-326, 2007.
- 10) J. H. Baik, S. D. Yim, I. S. Nam, Y. S. Mok, J. H. Lee, B. K. Cho and S. H. Oh, "Modeling of Monolith Reactor Washcoated with Cu-ZSM5 Catalyst for Removing NO from Diesel Engine by Urea," Ind. Eng. Chem. Res., Vol.45, pp. 5258-5267, 2006.