Check for updates

동력시스템공학회지 제24권 제5호 pp. 32-40 2020년 10월 ISSN 2713-8429(Print) ISSN 2713-8437(Online)
Journal of Power System Engineering https://doi.org/10.9726/kspse.2020.24.5.032
Vol. 24, No. 5, pp. 32-40, October 2020

상용 차바사이트 SCR 촉매의 열적 열화와 코킹의 내구성 향상을 위한 조촉매 연구

Promoter Research for Improving the Durability of Thermal Aging and Coking of Commercial Chabasite SCR Catalysts

서충길*†
Choong-Kil Seo*†

(Received 20 May 2020, Revision received 22 September 2020, Accepted 25 September 2020)

Abstract : This study is to investigate the promoter to improve the durability of thermal aging and coking of commercial chabasite SCR catalysts. Cu-SCR+WO_3 SCR catalyst has improved NOx conversion at low and medium temperature, and WO_3 increased the strength of acid point to speed up the reaction rate. When C_3H_6 coexisted (C/N = 9), the de-NOx/CO performance of the Cu-SCR+TiO_2 SCR catalyst was improved by adding TiO_2 to poisoning. An appropriate amount of TiO_2 strengthened the acidity of the SCR catalyst, which improved durability against carbon poisoning. The Cu-SCR+TiO_2 SCR catalyst had a 4.7% higher NOx conversion under C_3H_6 coexistence conditions in de-NOx performance according to 54 g/L coking and C_3H_6 coexistence (C/N = 9) poisoning. This deteriorated de-NOx performance by clogging the active site of the SCR catalyst when coking excessively at 54 g/L. Cu-SCR+TiO_2 SCR catalyst on which TiO_2 was loaded has improved durability against catalyst coking when C_3H_6 coexists. It is necessary to derive an optimal loading amount in the future.

Key Words : Catalyst, Chabasite, Diesel engine, NOx, Selective Catalytic reduction

1. 서 론

인류가 해결해야 할 문제가 많지만 그 중 신종 코로나19 같은 질병과 환경문제가 아닐까 싶다. 인류의 발전으로부터 야기되는 산업화 시대에서 대기오염 등과 같은 환경문제를 해결하기 위하여 친환경자동차 와 같은 파워 트레인의 전환과 촉매를 이용하는 기술들이 요구되고 있다. 최근에는 벤츠·닛산 등 외제차에 대해 질소산화물 배기가스 조작으로 많은 과징금을 부과하는 등 자동차의 배기가스 저감 핵심기술이 사회적인 이슈로 자주 부상하고 있으며 해결해야 할 문제 또한 산적해 있다. 그러나 당분간은 파워가 많이 요구되는 분야는 내연기관이 담당해야 하는 현실이다. 특히 자동차는 보급 대수가 많고 미세먼지와 지구온난화 등 지구환경과 인체에 미치는 영향을 고려할 때 유해가스 저감용 후처리 촉매의 연구개발은 중요하다. 전기자동차, 수소연료자동차 등 친환경

*† 서충길(ORCID:https://orcid.org/0000-0003-2205-2111) : 교수, 호원대학교 기계자동차공학과
E-mail : ckseo@howon.ac.kr, Tel : 063-450-7215

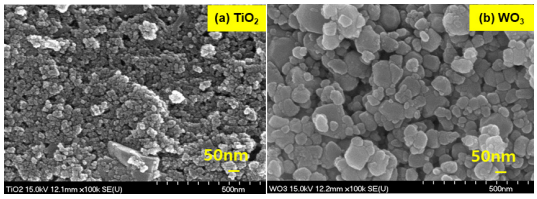
*† Choong-Kil Seo(ORCID:https://orcid.org/0000-0003-2205-2111) : Professor, Department of Mechanical & Automotive Engineering, Howon University.
E-mail : ckseo@howon.ac.kr, Tel : 063-450-7215

자동차 보급률이 증가하고 있지만 아직도 자동차 내연기관이 차지하는 비중은 2018년도 국내 자동차 등록 현황을 볼 때 97% 수준으로 높다. 연비가 높고 큰 출력과 이산화탄소(CO_2) 배출량이 가솔린 기관에 비해 상대적으로 적은 디젤엔진은 가지고 있는 이점은 많지만 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx) 및 입자상물질(Particulate Matter) 등으로 인하여 배기가스 규제가 엄격하다.[1] 그 중 연소온도가 높을 때 발생하는 NOx는 NO_2의 광화학 스모그 작용으로 미세먼지를 발생시키고 폐암을 유발하는 유독성 가스이다. 질소산화물 저감을 위한 자동차용 전·후처리 신기술들이 많이 연구되고 상용화되었다. 그 중 후처리촉매로는 희박질소산화물흡장촉매(LNT[2]), 선택적인촉매환원(SCR)[3-5]시스템이 있으며, 연료경제성과 de-NOx 성능이 우수한 Urea-SCR 촉매시스템이 최근에는 엔진 배기량 2리터급 이상으로 실용화되었다. Cu, Fe-SCR 촉매에 사용되는 제올라이트(Zeolite) 촉매 물질 중, 최근에는 물리적인 구조를 개선시켜 열적 열화(thermal aging)와 coking에 대하여 내구성이 강한 차바사이트[6-8] Zeolite 계열의 Cu-SCR 촉매가 상용화되었다. 자동차용 촉매는 고온의 배출가스에 노출되어 있고, 탄화수소계 연료가 연소·분해되면서 피독에 노출되어 있는 촉매의 내구성을 향상시키는 것은 아주 중요하며 이에 대한 연구는 의의가 있다. 현행 SCR 촉매는 Vanadia-SCR 촉매와 제올라이트 계열에 Cu, Fe-SCR 촉매로 크게 구분되며, Vanadia-SCR 촉매의 열적 내구성과 내황성 증진을 위하여 조촉매 TiO_2와 WO_3를 사용해 왔었다.[1] 조촉매 TiO_2는 황(sulfur)에 대한 저항력을 증가시키며, WO_3는 촉매의 구조 및 가하학적 형상을 유지하는 강점을 지니며, 지지체 TiO_2의 anatase 결정 구조를 안정화시키고 촉매의 표면 산성(acidity)을 증가시킨다.[9]

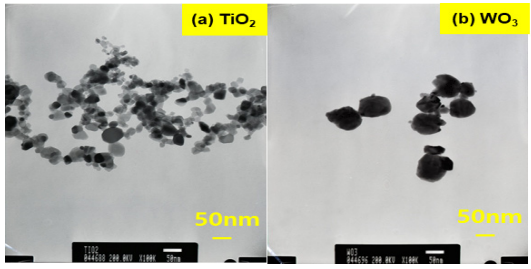
이번 연구는 현재 자동차용으로 상용화되어 있는 제올라이트 계열 차바사이트 Cu-SCR 촉매를 대상으로 차별적으로 열적 열화와 coking(coking 양과 C_3H_6 공존시 피독)에 대해 내구성 향상을 위한 조촉매(TiO_2, WO_3) 담지에 따른 영향을 파악하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

Cu-SCR 촉매는 상용 촉매를 이용하였으며, 열적 열화와 coking에 대한 내구성 향상을 위한 조촉매(promoter) 2종류를 합침법(impregnation method)을 이용하여 제조하였다. 상용 Cu-SCR의 코팅량은 약 180 g/L이며, 조촉매 TiO_2와 WO_3는 상용 촉매 코팅량 180 g/L의 코팅량을 기준으로 5 wt% 담지(loading)하였다. 조촉매를 담체(substrate, 400CPSI: Cell Per Square Inch)에 담지하였고, 500℃에서 2 h 동안 공기로 소성하였다. Fig. 1은 조촉매 TiO_2와 WO_3의 SEM/TEM 이미지를 나타내고 있다. 1,843℃에서 용융되어 촉매의 열적인 안정성을 확보해 주는 TiO_2는 약 20～100 nm급의 입자 크기로 원형과 각이 진 형상으로 평균 30 nm급의 입자크기를 나타내고 있다. WO_3는 1,473℃ 고온에서 용융되며, 원형의 형상을 기본으로 하나 부분적으로는 불규칙적인 구조를 띠며 약 50 nm급의 입자크기를 나타내고 있다. 촉매의 형상과 구조를 유지하며, 표면 산성(acidity)을 증가시키는 것으로 알려져 있다. Table 1은 상용 Cu-SCR 촉매 조성의 기본적인 사양을 나타내고 있다. 전이금속 Cu의 함량은 2.29 wt%, SSZ-13 Zeolite 계열로서



(a) SEM



(b) TEM

Fig. 1 SEM/TEM image of precusor promoter

Si/Al 비율은 19.65이다. Table 2는 상용 Cu-SCR 촉매의 BET(Brunauer, Emmett, Teller) 비표면적과 pore 볼륨과 사이즈를 나타내고 있다. Zeolite 계열 촉매로서 비표면적은 639 m^2/g, pore size는 3.25 nm이며, BET 비표면적은 크고 pore size가 작아 물리적인 구조가 잘 발달되어 있다. 비표면적이 크면 촉매 활성사이트가 많아져 촉매 성능이 향상될 수 있으나, 촉매와 조촉매 간의 전체적인 조합이 잘 이루어져야 촉매 반응속도가 빨라진다.

Fig. 2는 상용 차바사이트(CHA) Cu-SCR 촉매의 Al NMR 피크를 나타내고 있다. Al NMR(JNM-ECA 600(JEOL Ltd., Japan) 분석은 Al의 분자 구조를 파악하는 분석법이며, 59.4 ppm에서 발생한 주요 피크의 중심에는 4면체 구조(Al^{IV})의 산소(O)를 형성하고 있다. 차바사이트 제올라이트의 pore 사이즈는 3.8 Å이며, 8ring 구조로 기존 ZSM-5(5.6 Å)와 β 제올라이트(6.7 Å) pore보다 사이즈가 작아 엔진에서 배출되는 응집된 탄소에 구조적으로 coking이 잘 안되는 장점을 가지고 있다. 그러나 탄소(carbon)의 원자반지름이 70 pm로서 작은 사이즈의 입자가 배출될 때에는 coking 될 수 있으므로 이에 대한 연구가 필요하다. Table 3은 SCR 촉매의 성능을 평가하기 위한 배기가스 조건을 나타내며, C_3H_6 공존 시 C/N=4.5(750 ppm)비율과 C/N=9 (1,500 ppm)을 설정하여 coking 영향력을 평가하였다. SCR 촉매의 de-NOx/CO 성능을 파악하기 위하여 모델가스반응장치를 이용하였다.[1] 촉매온도는 200~500℃ 정상상태(steady state) 조건에서 5분을 유지하면서 de-NOx/CO 성능을 측정하였다. 촉매의 2차원 표면 분석은 주사전자현미경인 SEM(JSM-7500F+EDS(Oxford) 분석기를 이용하였다. SCR 촉매의 물질의 형상과 사이즈를 분석하기 위해 TEM (JEM-2000FX Ⅱ(200kV), JEOL)을 이용하였다. SCR 촉매의 유해가스 정화성능은 아래 식 (1)과 같이 계산하였으며, 촉매 반응 후의 가스 성분은 가스분석기(VarioPlus Industrial, MRU Instruments, Inc.)를 이용하여 1초 간격으로 정량적으로 측정하였다.

$$\text{NOx conversion}(\%) = (NOx_{in} - NOx_{Out}) \times 100 / (NOx_{in}) \quad (1)$$

Table 1 The total elements of powder of Cu-SCR catalyst(wt.%)

Catalyst	Type	Cu	Al	Si	Si/Al
Cu-SCR	SSZ-13	2.29	2.59	50.9	19.65

Table 2 Powder Specification of Cu-SCR catalyst

Catalyst	BET (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size(nm)
Cu-SCR	639.33	0.52	3.25

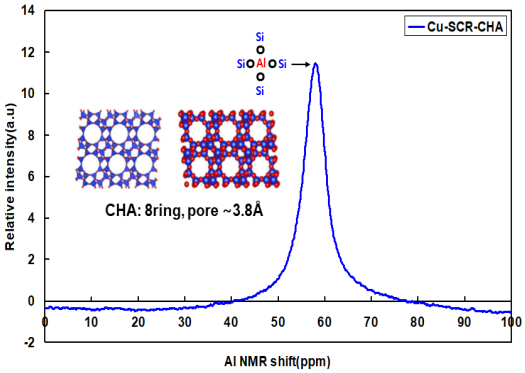


Fig. 2 Spectra of Al NMR of Cu-SCR catalyst

Table 3 Model gas components for evaluation the performance of SCR catalysts

Gas components	Concentration
NO(ppm)	500
C_3H_6(ppm)	750ppm, 1,500 ppm
CO(ppm)	700
NH_3(ppm)	500
O_2(%)	10
H_2O(%)	1.5
N_2	Balance
SV(h^{-1})	28,000

3. 결과 및 고찰

3.1 조촉매 담지에 따른 열적 열화의 내구성 평가

자동차용 촉매는 고온의 배기가스로 인한 열적 열화와 고유량에 노출되어 있으므로 이에 대한

촉매의 내구성 확보는 자동차 실용화 측면에서 중요한 요소이다. Fig. 3은 3종 Cu-SCR(Fresh) 촉매의 de-NOx 성능을 나타내고 있다. 상용 1. Cu-SCR 촉매는 200℃에서 68%, 375℃에서 87%, 500℃에서 74%의 NOx 정화 성능을 나타내고 있다. 200～500℃의 전체 온도영역에서 평균 81%의 높은 NOx 정화 성능과 윈도우(window)가 넓게 잘 발달되어 있다. 2. Cu-SCR+TiO_2 촉매는 전체 온도영역에서 평균 66% 수준의 가장 낮은 NOx 정화 성능을 나타내고 있으며, 조촉매 TiO_2는 de-NOx 성능을 개선시키지 못했다. 반면에 3. Cu-SCR+WO_3 촉매는 200℃에서 77%, 325℃에서 90%, 500℃에서 81%의 NOx 정화 성능을 나타내고 있으며, 전체 온도영역에서 81%의 가장 높은 성능을 보였다.

특히 저·중온 영역에서 상용 1. Cu-SCR 촉매보다 de-NOx 성능이 향상되었으며, WO_3의 첨가로 촉매 산점의 세기가 증가하면 촉매의 반응속도가 빨라져 저·중온에서 de-NOx 성능이 개선되었기 때문이다. Fig. 4는 상용 1. Cu-SCR 촉매의 열적 열화에 따른 NOx 정화 성능을 나타내고 있다. 1. Cu-SCR(Fresh) 촉매에 비해 700℃ 24 h로 열적 열화된 촉매는 온도 200～500℃까지 NOx 정화율이 12～33% 저하하고 있다. 850℃ 24 h로 과도하게 열적 열화된 촉매는 Fresh 촉매에 비해 17～48%까지 성능이 감소하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 Fresh 촉매에 비해 850℃ 24 h 동안 열적 열화된 3종의 SCR 촉매는 촉매물질(Cu)과 조촉매(TiO_2, WO_3)는 동종 성분끼리 이동(migration)과 응집(agglomeration) 현상이 두드러져 촉매 활성이 저하되었다. Fig. 6은 1. Cu-SCR 촉매의 열적 열화 온도에 따른 전체 온도영역에서 평균 NOx 정화율의 선형 추세선을 나타내고 있다. 1. Cu-SCR(Fresh) 촉매는 평균 81%, 700℃ 24 h 열화된 촉매는 53%, 850℃ 24 h 열화된 촉매는 42% NOx 정화 성능을 나타내고 있다. 열화 시간을 24 h로 고정하고, 촉매 온도를 변수로 열적 열화에 따른 NOx 정화율은 y=-19.67x+98.16으로 근사해 갈 것으로 판단되며, 200,000 km 내구성을 확보하기 위한 기초 자료로 활용될 수 있을 것이다.

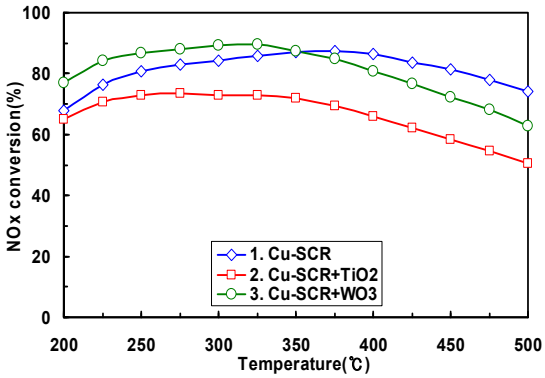


Fig. 3 De-NOx performance according to 3 type Cu-SCR Fresh catalysts

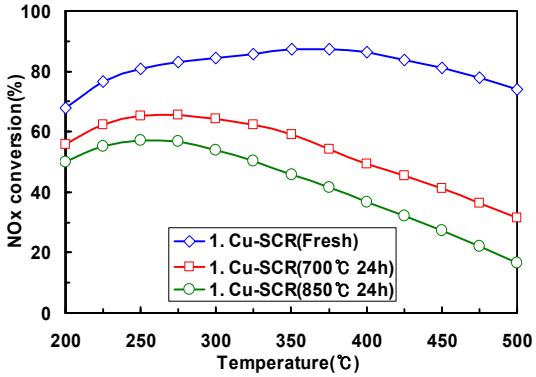


Fig. 4 De-NOx performance according to thermal aging of Cu-SCR catalyst

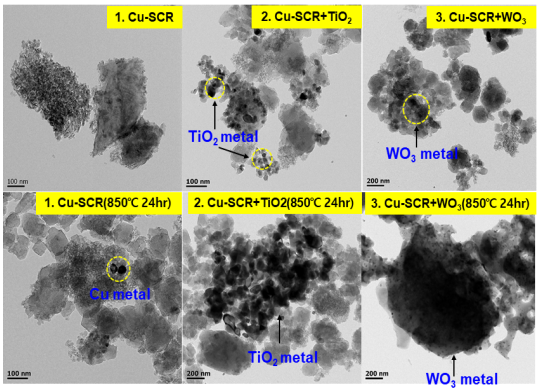


Fig. 5 SEM/TEM image according to thermal aging of Cu-SCR catalysts

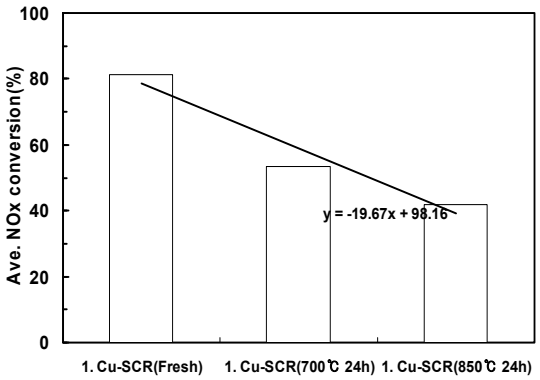


Fig. 6 Linear function of de-NOx performance according to temperature of thermal aging of 1. Cu-SCR catalyst

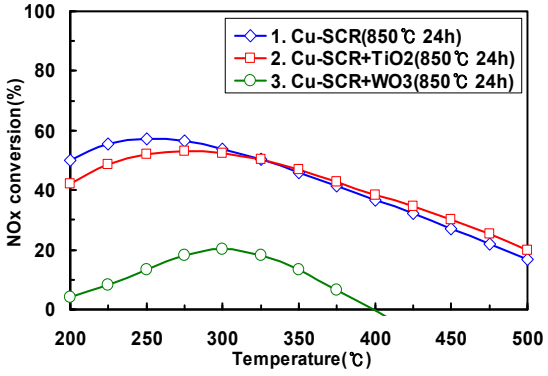


Fig. 7 De-NOx performance according to thermal aging of 3 type Cu-SCR catalysts

Fig. 7은 3종 Cu-SCR 촉매의 열적 열화 온도 850℃ 24 h에 따른 NOx 정화 성능을 나타내고 있다. 1. Cu-SCR(850℃ 24 h) 촉매와 2. Cu-SCR+TiO_2(850℃ 24 h) 촉매는 거의 같은 수준의 NOx 정화율을 나타내며, 평균 NOx 정화율은 42%, 41% 수준으로 열적 열화에 대해 내구성은 같고, 조촉매 5wt% TiO_2 첨가에 따른 열적인 내구성은 향상되지 않았다. 반면에 3. Cu-SCR+WO_3(850℃ 24 h) SCR은 WO_3 첨가에 따라 200℃ 저온에서 4%, 300℃에서 20%, 400℃ 이상에서는 (-) NOx 정화율을 나타내고 있다. 전체 온도영역에 따른 평균 NOx 정화율은 1.7%로서 조촉매 첨가에 따라 내구성은 급격히 저하되었다. 이는 WO_3 첨가에 따라 고온의 열적 열화 조건에서 조촉매 WO_3 금속의 응징현상이 커지고 pore 사이즈 감소로 인하여 촉매의 반응속도가 급격히 저하되었기 때문이다. Cu-SCR(Fresh) 촉매의 WO_3가 담지됨에 따라 반응속도가 빨라져 저·중온 NOx 정화율은 일부 개선되었지만, 열적 열화의 내구성 향상을 위한 조촉매 연구와 함량의 최적화 연구는 더 필요하다.

3.2 조촉매 담지에 따른 C3H6 공존시 영향

엔진 연소실에서 완전연소에 참여하지 못한 다양한 종류의 배기가스 중 탄화수소(HC)가 포함될 수 있다. 따라서 HC 종류가 Cu-SCR 촉매의 de-NOx 성능에 미치는 영향을 파악할 필요가 있다. 디젤 엔진에서 배출되는 HC 성분 중 화합물 성분(paraffin, olefin, aromatic)에 따라 SCR 촉매에 미치는 영향이 있으나 선행연구를 살펴보면, 불포화 구조를 가진 olefin 계열 C_3H_6이 산화되면서 NOx 환원 반응을 방해(blocking)한다. 이 절에서는 상용 Cu-SCR 촉매의 탄소 피독에 대한 내구성 향상을 위하여 C_3H_6 공존시(coexistence) de-NOx 성능에 미치는 영향을 파악하였다. Fig. 8은 1. Cu-SCR 촉매의 C_3H_6 공존과 C/N(C_3H_6 ppm C_1/NOx) 비율에 따른 de-NOx 성능에 미치는 영향을 파악하였다. C_3H_6가 공존하지 않을 경우 1. Cu-SCR 촉매의 NOx 정화 성능은 전체 온도 영역을 고려할 때 평균 81%로 가장 우수하다. 그러나 불포화 결합구조를 갖고 있는 C_3H_6가 C/N=4.5 (C_3H_6 750 ppm) 공존 시 200℃에서 57%, 300℃에서 62%의 가장 높은 NOx 정화 성능을 나타내지만, 전체 온도 영역에서 평균 58% 나타내고 있다. 이는 10% O_2가 있는 분위기에서 반응성이 좋은 C_3H_6가 산화하면서 SCR 촉매의 NOx 환원 반응을 방해(blocking)하기 때문이다. C/N=9(C_3H_6 1,500 ppm) 비율에서 C_3H_6가 공존 시 200℃에서 51%, 300℃에서 26% NOx 정화 성능을 나타내며, 평균 53%의 가장 낮은 NOx 정화율을 나타내고 있다. C_3H_6 가 공존하는 비율보다는 반응성이 좋은 미량의 C_3H_6 공존은 NOx 환원 성능을 저감시키는 원인이 될 수 있다.

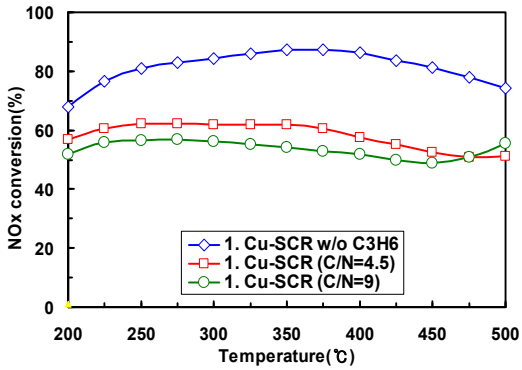
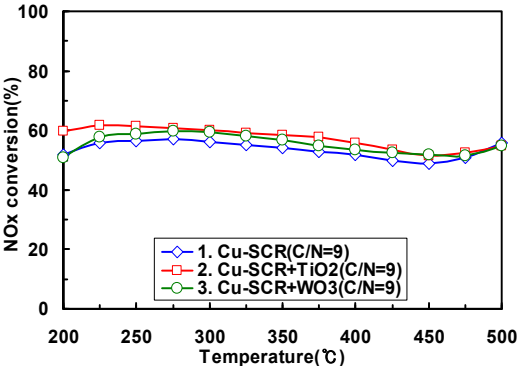
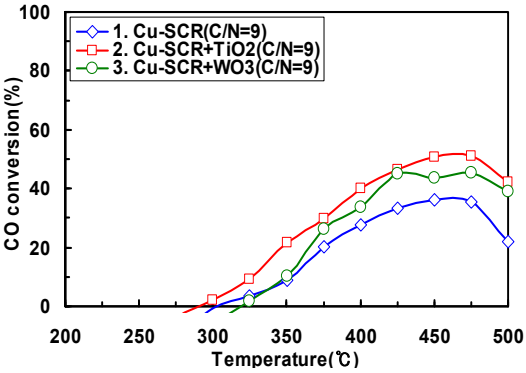


Fig. 8 De-NOx performance according to C/N ratio of Cu-SCR catalyst



(a) De-NOx



(b) De-CO

Fig. 9 De-NOx/CO performance according to C/N ratio of Cu-SCR catalysts

Fig. 9는 C_3H_6 공존 시(C/N=9) 조촉매의 첨가에 따른 De-NOx/CO 성능을 나타내고 있다. 3종류 Cu-SCR 촉매의 de-NOx 성능은 동일한 경향을 나타내고 있으며, 3종류 촉매의 NOx 정화 성능은 평균 53%, 57%, 55% 수준으로 높지 않다. 그러나 1. Cu-SCR 촉매에 비해 조촉매 TiO_2가 첨가된 2. Cu-SCR+TiO_2 SCR 촉매는 C_3H_6 농도가 높은 C/N=9 조건에서 평균 57%(+4%)로 de-NOx 성능이 가장 높다. 이는 TiO_2는 산성(acidity) 계열로 C_3H_6가 산화하면서 발생되는 탄소 피독에 대한 내구성이 향상되었기 때문이다. Fig. 9(b)는 CO 정화율을 나타내고 있으며, 3종 Cu-SCR 촉매의 de-CO 정화 성능은 동일한 거동을 보여주며, 200～300℃ 온도 영역에서 최대 (-) 20% 수준의 CO 정화 성능이 감소하였다. 이는 C_3H_6가 CO_2로 산화되지 못하고 중간생성물인 CO가 탈착되기 때문이다. 3종류 Cu-SCR 촉매의 전체 온도영역에서 de-NOx 성능은 평균 11%, 20%, 12%로서 2. Cu-SCR+TiO_2 SCR 촉매가 1. Cu-SCR 촉매보다 9%가 높다. C_3H_6 농도가 높은 조건에서(C/N=9) 피독에 대한 내구성은 TiO_2가 첨가된 2. Cu-SCR+TiO_2 SCR 촉매의 de-NOx/CO 성능이 향상되었으며, 추후 조촉매 함량의 최적화가 도출되면 유해가스 성능 향상이 기대된다.

3.3 조촉매 담지에 따른 Coking 영향

이 절에서는 탄소(DEGUSSA, Printex U) 54g/L을 촉매에 담지하여 coking양이 3종류 Cu-SCR 촉매에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 10은 3종류 Cu-SCR 촉매의 NOx 정화율을 나타내고 있으며,

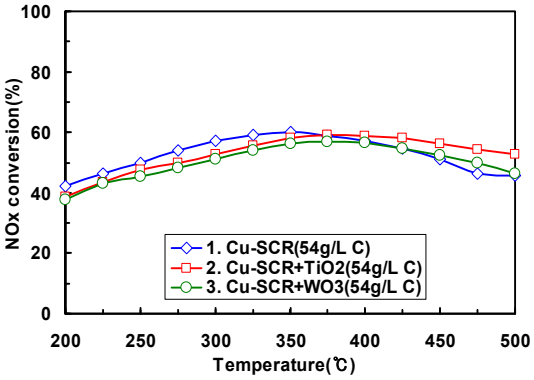


Fig. 10 De-NOx performance according to coking amount of Cu-SCR catalysts

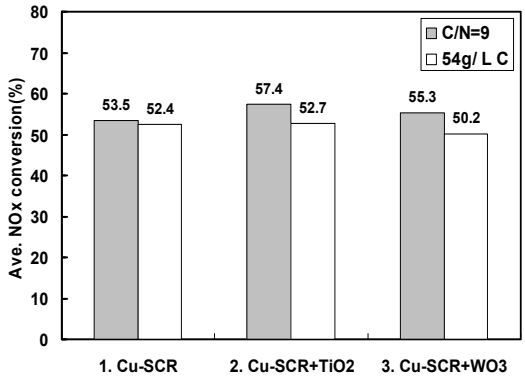
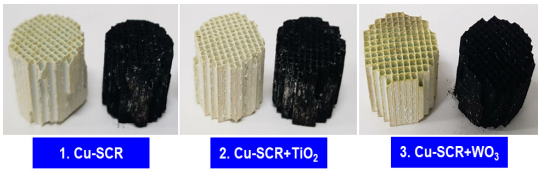
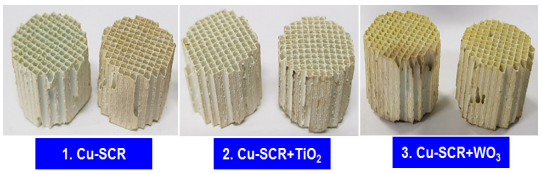


Fig. 11 De-NOx performance according to 54g/L coking of 3 type Cu-SCR catalysts



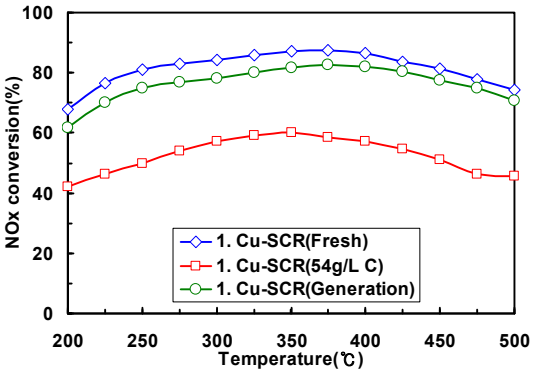
(a) 54 g/L coking



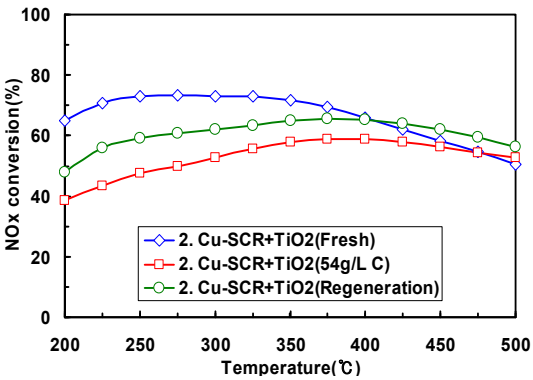
(b) Regeneration

Fig. 12 Photo according to 54 g/Lcoking and regeneration of 3 type Cu-SCR catalysts

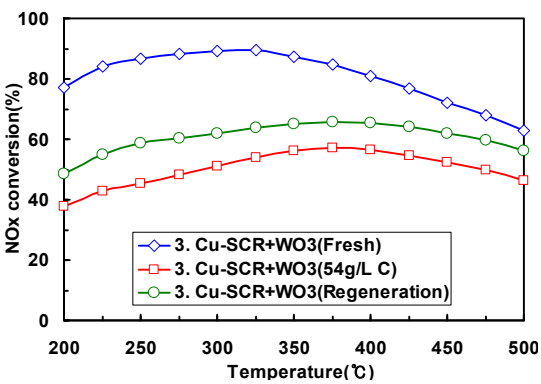
de-NOx 성능과 윈도우 폭은 동일한 경향을 나타내고 있다. 1, 2, 3번 Cu-SCR 촉매의 전체 온도영역에서 NOx 정화 성능은 평균적으로 52%, 53% 및 50%로 과도한 coking으로 인하여 de-NOx 성능이 급격하게 저하되었다. 이는 탄소가 coking되면 SCR 촉매의 활성사이트를 막음(clogging)으로 인해 NOx 정화 성능이 저하되었기 때문이며, 조촉매 첨가에 따른 내구성 영향은 크지 않다. Fig. 11은 3종류 SCR 촉매의 54 g/L coking에 따른 de-NOx 성능을 나타내고 있다. 1. Cu-SCR 촉매는 C_3H_6 공존(C/N=9)과 54 g/L coking에 따른 de-NOx 성능 차이는 미미하다. 2. Cu-SCR+TiO_2 SCR 촉매



(a) 1. Cu-SCR



(b) 2. Cu-SCR+TiO2



(c) 3. Cu-SCR+WO3

Fig. 13 De-NOx performance according to coking amount of Cu-SCR catalysts

는 C_3H_6 공존시에 4.7% 차이로 NOx 정화 성능이 높다. 3. Cu-SCR+WO_3 SCR 촉매 또한 54 g/L 탄소가 과도하게 coking된 조건보다 C/N=9 조건의 NOx 정화 성능이 5% 높다. 이는 C_3H_6가 공존할

때 산화와 환원반응의 이종반응이 일어나 de-NOx/CO 성능에 미치는 영향보다는 54 g/L로 과도하게 coking되는 조건이 SCR 촉매 성능에 미치는 영향이 크다고 할 수 있다.

Fig. 12는 3종류 SCR 촉매의 54 g/L로 과도하게 coking된 사진과 재생 후 사진을 보여주고 있다. Printex U는 주로 탄소로 되어 있어서 650℃, 10% O_2의 분위기에서 탄소가 산화하여 flushing되기 때문이다. Fig. 13은 3종류 Cu-SCR 촉매에 54 g/L coking된 촉매와 650℃, 10% O_2, 2 L/min, 5 min간 재생한 촉매의 de-NOx 성능을 나타내고 있다. Fig. 13(a)의 1. Cu-SCR 촉매는 Fresh 조건에 비해 54 g/L로 coking된 촉매는 전체 온도 영역에서 NOx 정화율이 평균 약 29% 급감하고 있다. 상기 조건으로 재생한 촉매의 NOx 정화율은 76%를 나타내며 Fresh 조건에 비해 94% 재생되었다. Fig. 13(b)의 2. Cu-SCR+TiO_2 SCR 촉매는 Fresh 조건에 비해 54 g/L로 coking되었을 경우 전체 온도 영역에서 평균 NOx 정화율은 14%로 성능 저하가 가장 작았으며, 이는 조촉매 TiO_2가 Cu-SCR 촉매의 산성을 강화시켜 산성계열인 탄소의 coking에 대한 내구성이 향상되었기 때문이다. 반면에 3. Cu-SCR+WO_3 촉매는 Fresh 촉매에 비해 54 g/L로 coking된 경우 30%의 평균 NOx 정화율이 감소되었고, 재생한 촉매는 약 75% 수준으로 재생되어 상용 Cu-SCR 촉매의 조촉매로서는 적합하지 않다고 판단한다.

4. 결 론

상용 Cu-SCR 촉매의 열적 열화와 coking(C_3H_6 공존시 피독과 54 g/L coking) 대한 내구성 향상을 위하여 조촉매(TiO_2, WO_3) 담지에 따른 결과는 다음과 같다.

1) Cu-SCR+WO_3 SCR 촉매는 저·중온 온도에서 NOx 정화율이 향상되었으며, WO_3는 산점의 세기를 증가시켜 촉매의 반응속도를 빠르게 하였다.

2) Cu-SCR(850℃ 24 h) 촉매와 Cu-SCR+TiO_2(850℃ 24 h) 촉매의 평균 NOx 정화율은 42%, 41% 수준으로 TiO_2 담지에 따른 열적인 내구성은 향상되지 않았다.

3) C_3H_6 공존 시(C/N=9) 피독에 내구성은 TiO_2가 첨가된 2. Cu-SCR+TiO_2 SCR 촉매의 de-NOx/CO 성능이 향상되었고, 적절양의 TiO_2는 SCR 촉매의 산성을 강화시켜 탄소 피독에 대한 내구성이 향상되었다.

4) Cu-SCR+TiO_2 SCR 촉매는 C_3H_6 공존시(C/N=9) 피독과 54 g/L coking에 따른 de-NOx 성능에서 C_3H_6 공존 조건에서 NOx 정화 성능이 4.7% 높았다. 이는 54 g/L로 과도하게 coking되면 SCR 촉매의 활성사이트를 막아 de-NOx 성능이 악화되었다.

5) 조촉매 TiO_2가 담지되면 C_3H_6 공존시 coking의 영향을 적게 받았으며, 향후 TiO_2 최적의 담지량을 선정하여 상용 SCR 촉매의 내구성을 향상시키는 연구는 계속되어져야 한다.

Author contributions

C. K. Seo; Conceptualization, Data curation, Investigation, Writing-original draft, Writing-review & editing.

References

1. C. K. Seo, 2014, "The Effect of Additive Catalyst according to Thermal Aging of Vanadia SCR", Journal of the Korean Society for Power Engineering, Vol. 18, No. 3, pp. 14-19. (https://doi.org/10.9726/KSPSE.2014.18.3.014)
2. F. Frola, F. Prinetto. G. Ghiotti, L, Castoldi, I. Nova, L. Lietti and P. Forzatti, 2007, "Combined in sity FT-IR and TRM analysis of the NOx storage properties of Pt-Ba/Al_2O_3 LNT catalystus", *Catalysis Today*, Vol. 126, No. 7, pp. 81-89. (https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2006.10.010)
3. L. Xuesong, W. Xiaodong, W. Duan and S. Lei, "Modification of Cu/ZSM-5 with CeO_2 for Selective Catalytic Reduction of NOx with

Ammonia", Journal of Rare Earths, Vol. 34, No. 10, pp. 1004-1009. (https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60127-8)

4. W. Zhang, G. Liu, J. Jiang, Y. Tan, Q. Wang, C. Gong, D. Shen and C. Wu, 2020, "Temperature sensitivity of the selective catalytic reduction(SCR) performance of Ce-TiO_2 in the presence of SO_2", Chemosphere, Vol. 243, No. 125419. (https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.125419)
5. F. Birkhold, U. Meingast, P. Wassermann and O. Deutschmann, 2007, "Modeling and simulation of the injection of urea-water-solution for automobile SCR De NOx-systems", Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 70, No. 1-4, pp. 119-127. (https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2005.12.035)
6. K. S. Lee, 2019, "Selective Catalytic Reduction of Nitrogen oxide by Hydrocarbon over Cu/zeolite Catalyts", Dissertation for the degree of Ph. D., Tokyo Institute of Technology, pp. 67-72.
7. Q. Ye, L. Wang and R. Yang, "Activity, Propene Poisoning Resistance and Hydrothermal Stability of Copper Exchanged Chabazite-like Zeolite Catalyts for SCR of NO with Ammonia in Comparison to Cu/ZSM-5", Applied Catalysis A: General, Vol. 427-428, No. 3, pp. 24-34. (https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2012.03.026)
8. T. Usui, Z. Liu, S. Ibe, J. Zhu and C. Anand, "Improve the Hydrothermal Stability of Cu-SSZ-13 Zeolite Catalyst by Loading a Small Amount of Ce", ACS Catalysis, Vol. 8, No. 8, pp. 9165-9173. (https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.8b01949)
9. M. Klimczak, P. Kern, T. Heinzelmann, M. Lucas, P. Claus, 2010, "High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH_3-SCR catalyst-Part I: V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalysts", Appl. Catal. B: Environ. Vol. 95. pp. 39-47. (https:doi.org/10.1016/J.APCATB.2009.12.007)