

H₂-SCR의 조촉매 루테늄이 유해가스 저감 성능에 미치는 영향

서충길
 호원대학교 자동차기계공학과
 e-mail:ckseo@howon.ac.kr

A Effect on the Harmful gas Reduction Performance of Additive Catalyst Ru of the H₂-SCR

Choong-Kil Seo
 Dept. of Automotive & Mechanical Engineering, Howon University

요약

화석연료에서 배출되는 유해가스로 인하여 지구온난화 및 환경오염이 더해지고 있으며, 이를 개선하기 위해서 전 세계적으로 탄소중립 정책을 추진하고 있으며, 전기차 및 수소연료전기차에 대한 정책적인 지원과 친환경자동차에 대한 점유율이 조금씩 향상되고 있다. 아직까지도 자동차는 내연기관이 차지하는 비중이 크며, 대기환경 오염과 인체의 유해성으로 인하여 대기환경규제가 엄격해지고 있다. 이 연구는 배출되는 배기가스 온도가 낮은 가정·산업용 보일러 및 연구 중인 수소 엔진 등에 적용이 가능한 환원제 수소(H₂)를 이용한 H₂-SCR 촉매에 조촉매 루테늄(Ru)이 담지되었을 때의 유해가스 저감 성능에 연구이다. 조촉매 루테늄 담지량에 따른 NO_x 저감 성능을 파악한 결과 5wt% Ru가 담지된 0.5Pt-2Ce-5Ru/TiO₂ 촉매는 0.5Pt-2Ce/TiO₂(STD) H₂-SCR 촉매보다 저온 활성은 저하되었지만, 윈도우(window)가 우측으로 이동(shift)하였고, 175°C에서 최고 36%의 NO_x 저감 성능을 나타냈다. 150°C~200°C 온도 영역에서 유해가스 정화성능이 향상된 점을 고려할 때 내연기관에서 배출되는 온도의 특성을 고려하여 H₂-SCR 촉매의 조촉매 담지는 고려되어야 한다.

1. 서론

화석연료에서 배출되는 물질로 인하여 지구온난화와 인체의 유해성 문제로 전 세계가 탄소중립 정책을 추진하고 있다. 그 대책의 일환으로 전기차, 수소차 등 친환경 자동차로 파워트레인의 전환이 진행되고 있다. 그러나 친환경 자동차의 인프라 구축, 비용문제, 화재사고의 안정성 문제점 또한 해결해야 할 과제이다. 최근에는 자동차 생산부터 폐차까지 모든 과정에서 전생애주기평가(Life-Cycle Assessment, 이하 LCA)기준을 바탕으로 자동차 환경 영향을 평가하는 기법을 마련하고 있다. 유럽연합은 LCA 기준안을 수립하고, Euro-7 배출가스 규제를 적용할 계획이다. LCA에 환경 영향 평가를 대비하여 고성능·저비용 친환경자동차와 열효율이 높고 친환경 에너지를 이용한 내연기관 자동차의 종합적인 연구개발로 탄소 중립을 구현해야 한다고 생각한다.

한편, 국내에서도 동력기계의 90% 이상을 차지하는 내연기관 자동차를 비롯하여 건설기계, 선박, 농기계 및 보일러 등에 대한 배기가스 규제가 더욱 더 강화되고 있다. 최근에는 대기관리권역 전국 확대로 지역 맞춤형 대기질을 관리하고 있다 [1]. 미래는 수소경제가 도래하며 가장 청정한 에너지원인 수소(H₂)를 생성시키고 활용하는 기술이

각광을 받고 있으며, 이에 관한 연구는 매우 중요하다. 또한 청정가스 H₂를 이용하여 질소산화물(NO_x) 및 일산화탄소(CO) 유해가스를 저감시키는 후처리 촉매시스템 개발에 관한 기초 연구들이 진행되어져 왔다 [2]. 그러나 기존의 SCR [3] 촉매는 150°C 이하의 저온에서 활성화 되지 않아 배출되는 유해가스의 저감이 어려웠다. 하지만 친환경에너지원인 H₂를 이용하여 저온에서 NO_x, CO 가스를 저감시킬 수 있다면 현재 내연기관이 차지하는 비중이 높기 때문에 활용성이 크다고 할 수 있다. 특히, 150°C이하인 내연기관, 수소 엔진 및 가정용·산업용 보일러 등에 상용화 될 수 있다.

이 연구는 H₂-SCR 촉매의 유해가스 저감 성능 향상을 위하여 조촉매 루테늄(Ru)이 첨가되었을 때의 영향을 파악하는 것이다.

2. 실험장치 및 방법

제조된 H₂-SCR 촉매는 함침법(impregnation method)을 이용하여 제조하였다. 촉매 담체 코어는 원통형으로 사이즈는 내경과 길이가 18*17mm, 4.3cc 체적으로 400CPSI이다. 제조한 SCR 촉매의 코팅량은 약 100g/L이며, 담체(substrate, 400CPSI: Cell Per Square Inch)에 소정의 촉매와 조촉매를 물질을 담지하였고, 500°C에서 3h 동안 공기로 소성하였다.

H₂ 5%를 이용하여 400°C에서 1hr 환원 처리하였다. H₂-SCR 촉매의 성능 평가를 위한 모델가스반응장치의 가스성분과 농도는 표 1에 나타내었다. H₂-SCR 촉매의 주촉매 귀금속 백금(Pt)의 분산도는 표 2에 나타내었다. 모델가스반응장치는 가스공급부, 촉매반응부, 제어장치와 분석장치로 구성된다. 촉매 반응 후 배출된 가스는 가스분석기(VarioPlus Industrial, MRU Instruments, Inc.)를 이용하여 정량적으로 분석하였다.

[표 1] H₂-SCR 촉매의 성능 평가를 위한 모델가스성분

Gas components	Concentration
NO(ppm)	500
CO(ppm)	700
O ₂ (%)	5
H ₂ (%)	1
H ₂ O(%)	1.5
N ₂	Balance
SV(h-1)	28,000

[표 2] H₂-SCR 촉매의 CO-chemisorption 결과

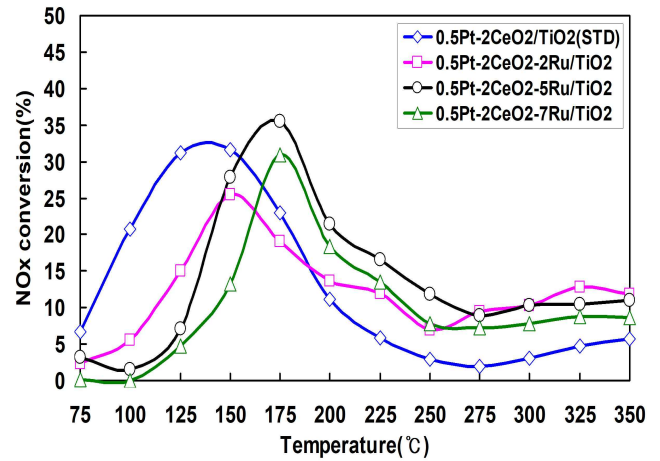
Catalyst	Metal dispersion (%)	Metallic surface area(m ² /g)	Ave. particle diameter (nm)
0.5Pt-2Ce/TiO ₂ (STD)	45.68	112.83	2.47
0.5Pt-2Ce-2Ru/TiO ₂	75.25	185.84	1.50
0.5Pt-2Ce-5Ru/TiO ₂	90.03	222.34	1.25
0.5Pt-2Ce-7Ru/TiO ₂	103.22	124.77	1.09

3. 조촉매 Ru 첨가에 따른 De-NO_x/CO 성능

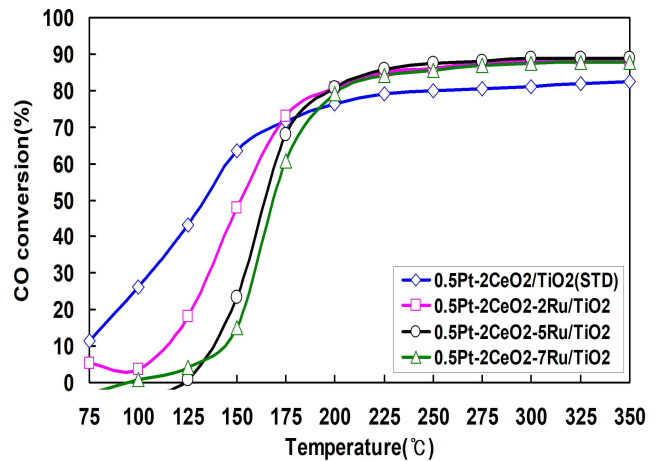
그림 1은 조촉매 Ru 담지량에 따른 De-NO_x 성능을 나타내고 있다. Ru가 담지되는 않은 0.5Pt-2CeO₂/TiO₂(STD) H₂-SCR 촉매는 온도 75°C에서 7%로 시작하여 125°C에서 32%의 NO_x 저감 성능을 나타내고 있다. 조촉매 Ru는 백금족 원소로써 최외각 전자 1개를 가지고 있는 전이금속이다. 최외각 전자가 1개의 구조는 전자하나를 잃고 양이온이 되므로 화학반응을 촉진시킬 수 있다. 0.5Pt-2Ce-2Ru/TiO₂ 촉매는 150°C에서 25%의 최고 NO_x 저감 성능을 나타내며, NO_x 저감 능력이 저하되었다. 5wt% Ru가 담지된 0.5Pt-2Ce-5Ru/TiO₂ 촉매는 STD 촉매보다 저온 활성은 저하되지만, 윈도우(window)가 우측으로 이동(shift)하며, 175°C에서 최고 36%의 NO_x 저감 성능을 나타내고 있으며, window 폭은 확대되었다. 150°C~200°C 온도 영역에서 유해가스 정화능력이 향상된 점을 고려할 때 내연기관에서 배출되는 온도의 특성을 고려하여 H₂-SCR 촉매의 조촉매 담지는 고려되어야 한다.

그림 2는 조촉매 Ru 담지량에 따른 CO 전환율을 나타내고 있다. Ru가 담지되는 않은 0.5Pt-2CeO₂/TiO₂(STD) H₂-SCR 촉매는 150°C에서 64%로 시작하여 200°C에서 75%의 CO 저감 성능을 나타내고 있다.

Ru 담지량이 증가할수록 H₂-SCR의 CO 저감 성능은 감소하고 있으며, CO 저감 성능 윈도우는 우측으로 이동하며 저온 활성이 저하하는 경향을 나타내고 있다. CO가 CO₂로 변환되는 과정에서의 열량 변화 ΔH⁰ = -283 kJ/mol로 낮으므로 Ru 담지에 따른 큰 성능 향상은 개선되지 않았으며, 내연기관에서 배출되는 온도 영역에 따라 조촉매 선정과 함량도 최적화가 되어야 한다.



[그림 1] 조촉매에 따른 H₂-SCR 촉매의 NO_x 저감 성능



[그림 2] 조촉매에 따른 H₂-SCR 촉매의 CO 저감 성능

참고문헌

- [1] 서충길, "가정·산업 보일러용 수소-선택적 환원 촉매의 유해가스", 동력시스템공학회지, 제25권 제4호, pp. 62-68, 8월, 2021년.
- [2] 김성수, "배가스 중 CO가 H₂-SCR 반응에 미치는 영향 연구", Appl. Chem. Eng., 제21권 4호, pp. 391-395, 8월, 2010년.
- [3] 서충길, "Cu-SCR 촉매의 De-NO_x 성능 향상을 위한 연구", 산학기술학회논문지, 제19권 제3호, pp. 112-118, 3월, 2018년.