

환원제 암모니아 공급이 수소-선택적인환원촉매에 미치는 영향

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

Effect of reducing agent NH₃ supply on H₂-SCR

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

Abstract

This study is to investigate the harmful gas reduction characteristics according to the supply concentration of NH₃ as a reducing agent to improve the de-NO_x/CO performance of H₂-SCR. Physical and chemical SEM/TEM, BET specific surface area, H₂-TPR analysis, and de-NO_x/CO performance evaluation were performed. When NH₃ was supplied alone, the highest NO_x reduction performance was shown at 225°C. This is because NH₃ has a lower combustion rate than H₂ as a reducing agent, and the catalyst was activated in a high temperature area. In addition, the NH₃/NO_x=1 ratio showed the highest NO_x and CO reduction performance. When the reducing agent was supplied to the H₂-SCR catalyst at a ratio of H₂ 1%+NH₃/NO_x=1, the NO_x reduction performance was improved by 72% at 175°C, the window was shifted to low temperatures, and the harmful gas reduction temperature window was different depending on the type of reducing agent. The H₂ 1% +NH₃/NO_x=1 ratio was the most appropriate in terms of improving NO_x and CO reduction performance and energy cost.

1. 서론

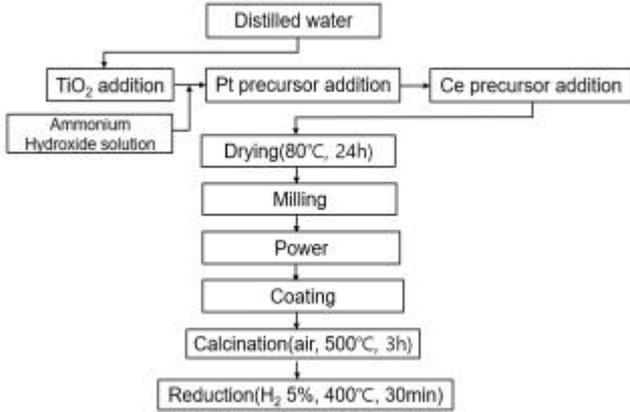
지구온난화로 인한 이상기후 발생과 생태계에 초래되는 문제점이 증폭되고 있으며, 내연기관용 화석연료 대신 그린에너지로의 전환을 가속화시키고 있으며, 그 중 전기자동차(EV; Electric Vehicle) 및 연료전지전기자동차(FCEV; Fuel Cell Electric Vehicle) 로의 변화 속도가 빠르다. 최근에는 무탄소 에너지원인 청정한 수소(hydrogen)가 가지고 있는 잇점이 많고, 연료전지전기자동차의 에너지, H₂-엔진 및 가정용 보일러의 NO_x 저감용 촉매의 환원제 등 수소의 활용성이 크고 이에 대한 연구개발이 계속되고 있다. 내연기관에서 연소 온도가 높은 조건에서 질소산화물(NO_x)이 생성되며, 이는 WHO에서 정한 발암물질로써 엄격하게 규제되고 있다. 질소산화물을 저감시키는 후처리촉매시스템을 SCR(Selective Catalytic Reduction) 이라고 한다[1]. 최근에 시장에 선보인 내연기관을 탑재한 H₂-엔진에서 배출되는 물질은 H₂O, NO_x 및 H₂-엔진의 연료로 사용되었다가 슬립되는 수소이다. 슬립되는 H₂를 이용하여 유해 가스인 NO_x를 저감시키는 기술은 일거양득이라고 할 수 있다. 또한 가정에서 사용하는 보일러에서 배출되는 가스는 NO_x와 CO이며, 배기가스 온도가 125°C 이하이므로 저온 조건에서 NO_x와 CO를 동시에 저감시킬 수 후처리촉매시스템도 H₂-SCR로써 이에 대한 연구는 중요하고 의의가

있다고 할 수 있다. 그간 H₂-SCR 촉매에 대한 연구는 배출가스에 대한 촉매 반응, 지지체, 조촉매, 귀금속 등에 관한 연구들이 진행되어 왔다[2]. 저자의 선행연구에서 H₂-SCR의 단점인 촉매 온도는 중·고온 영역대에서 NO_x 저감 성능이 저하되었으며, 추가적인 암모니아(NH₃) 1,000ppm 공급을 통하여 de-NO_x 성능 향상과 윈도우(window) 영역대를 확대시키는 의미있는 결과를 도출하였으나, 그러나 H₂-SCR에 대한 NH₃ 공급 농도에 연구는 전무하며 중요하다. 이 연구는 H₂-SCR의 de-NO_x/CO 성능 향상을 위하여 환원제 NH₃ 농도에 따른 유해가스 저감 특성을 파악하고자 한다.

2. 실험 방법

0.75Pt-2CeO₂/TiO₂ H₂-SCR은 지지체(support)를 활성 물질이 녹아있는 용액에 담근 후 용매를 증발시키는 함침법(impregnation method)으로 제조되었다. 제조 과정은 지지체 TiO₂에 소정의 Pt, 수산화암모늄(ammonium hydroxide solution, Fluka)으로 pH (수소이온농도) 지수 7로 조절하였다. 그 후 조촉매 2CeO₂를 담지하였다. 건조 및 밀링을 한 후에 slurry 상태에서 400CPSI(Cell Per Square Inch) 담체(substrate)에 198g/L을 코팅하였다. 500°C에서 3시간 동안 공기로 소성(calcination)하였고, 400°C에서 30분간 H₂ 5%로

환원(reduction) 처리하였다. 그림 1은 H₂-SCR의 제조 공정 도이다.



[그림 1] H₂-SCR의 제조 공정

[표 1] H₂-SCR의 성능 평가를 위한 모델가스 반응조건

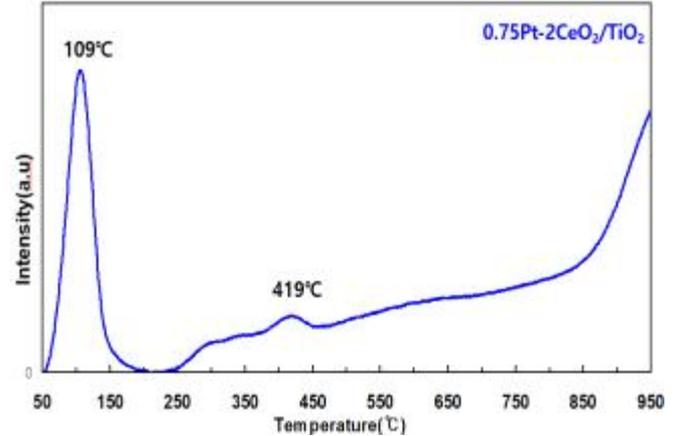
Gas components	Concentration
NO(ppm)	500
CO(ppm)	700
O ₂ (%)	5
H ₂ (%)	1
NH ₃	500, 1,000, 1,500
H ₂ O(%)	1.5
N ₂	Balance
SV(h ⁻¹)	28,000

표 1은 H₂-SCR의 유해 가스 성능 평가를 위한 모델가스 반응조건이며, NO_x 저감용 기본 환원제는 H₂ 1%이며, 추가적인 NH₃는 공급 농도는 500, 1,000, 1,500ppm으로 농도를 달리 하여 공급하였다. 촉매 온도는 저온 75~350°C 정상 상태(steady state) 조건에서 3분을 유지하면서 NO_x와 CO의 유해 가스 저감 성능을 파악하였다. 촉매의 유해가스 정화 성능은 아래 식(1)과 같이 계산하였으며, 촉매 반응 후의 가스 성분은 MRU 가스분석기(VarioPlus Industrial, MRU Instruments, Inc.)를 이용하여 1초 간격으로 정량적으로 측정하였다.

$$\frac{(NO_x/CO_{in} - NO_x/CO_{out}) \times 100}{(NO_x/CO_{in})} \quad (1)$$

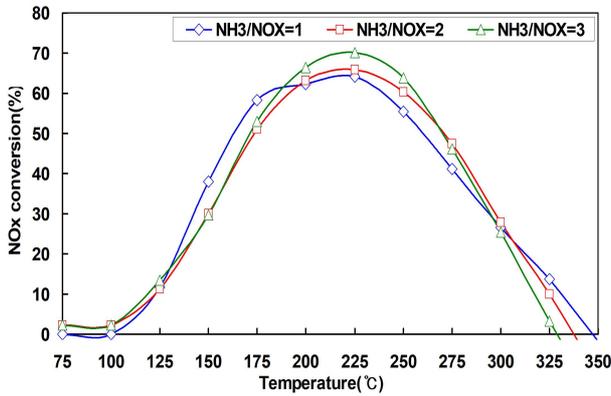
그림 2는 H₂-SCR의 H₂-TPR(Temperature Programmed Reduction)을 나타내고 있다. H₂-TPR(BEL-CAT)은 촉매의 산화환원 특성 분석으로 촉매 물질의 환원 온도 분포와 H₂ 양으로부터 환원 정도를 관찰할 수 있는 분석법이다. 그림 2에서 109°C에서 형성된 환원 피크는 PtO_x에서 금속 화학종(Pt^{x+})으로 환원되었기 때문이다. 또

한 419°C에서 생성된 피크는 조촉매 CeO₂가 환원되는 피크이며, 850°C 이상 고온에서 발생하는 환원 피크는 지지체 TiO₂에서 H₂ 스푼 오버(spill over)로 인하여 TiO₂가 Ti^{x+}로 부분적으로 환원되었다고 판단한다.

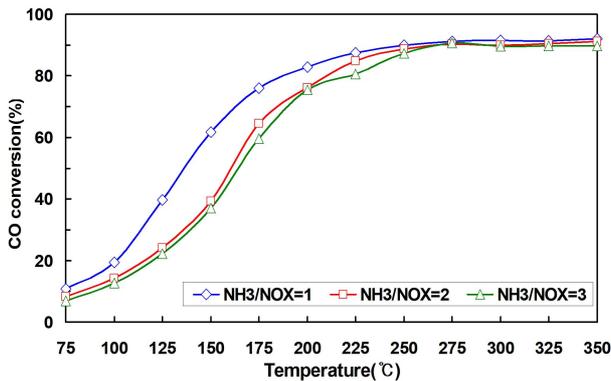


[그림 2] H₂-SCR의 H₂-TPR 프로파일

그림 3은 H₂-SCR에 NH₃(only)만 공급할 때 de-NO_x/CO 성능을 나타내고 있다. NH₃/NO_x=1의 경우, 촉매 온도 175°C에서 약 68%의 NO_x 저감 성능을 나타내고 있으며, 225°C에서 약 62%의 NO_x 최고 저감 성능을 나타내고 있다. 선행연구에서 H₂ 1%(단독)로 공급될 경우, 촉매 온도 100~125°C에서 NO_x 최고 성능을 나타냈으나, NH₃(only)만 단독으로 공급할 경우 촉매 온도 220°C에서 가장 높은 NO_x 저감 성능을 나타내고 있다. 이는 환원제 H₂ 보다는 NH₃는 연소 속도가 느린 물질로써 그만큼 온도가 높은 영역에서 촉매가 활성화되었기 때문이다. NH₃/NO_x=2인 경우, 촉매 온도 225°C에서 약 65%의 NO_x 최고 저감 성능을 나타내며, NO_x 전환율 윈도우가 약간 우측으로 이동(shift)하고 있다. 촉매 전단에 공급되는 500ppm NO_x 대비 1,500ppm NH₃가 공급되는 NH₃/NO_x=3인 경우, 175°C에서 촉매 활성온도인 LOT(Light-Off Temperature) 50에 이르며, 225°C에서 NO_x 전환율은 약 70%에 이른다. NH₃ 공급이 가장 많을 경우, 중온에서 NO_x 저감 성능은 소폭 증가하나 300°C 이상에서는 가장 낮은 NO_x 저감 성능을 나타내고 있다. 온도가 증가하면서 TiO₂ 지지체에 흡착된 질산암모늄(NH₃NO_x)이 N₂ 선택도 보다는 NO_x로 전환되는 양이 많기 때문에 de-NO_x 성능이 저하되는 것이다. 그림 3(b)는 H₂-SCR의 NH₃ 농도에 따른 CO 전환율을 나타내고 있다. 환원제 NH₃/NO_x 비율이 낮은 NH₃/NO_x=1인 경우가 저온에서 중고온 이상에서도 5~20% 수준으로 CO 저감 성능이 높고, NH₃/NO_x 비율이 가장 높은 NH₃/NO_x=3인 경우 CO 저감 성능은 가장 낮고 촉매 활성이 저하되고 있다. 결국 환원제 NH₃는 NH₃/NO_x=1 비율이 가장 높은 NO_x와 CO 저감 성능을 나타내고 있다.

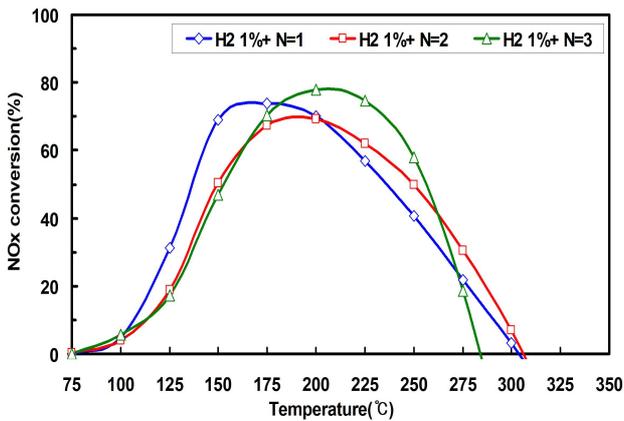


(a) NO_x

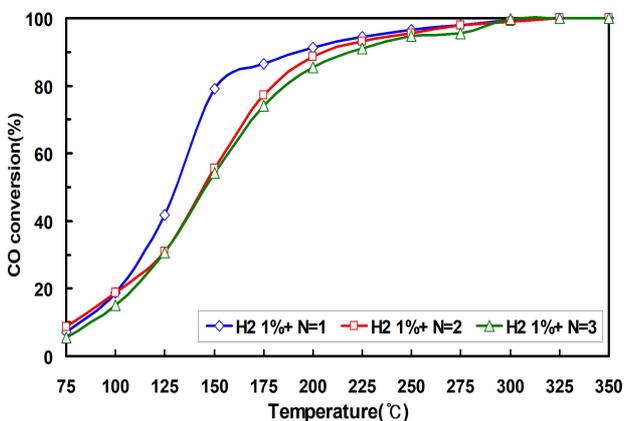


(b) CO

[그림 3] H₂-SCR의 NH₃(단독) 공급에 따른 유해 가스 저감 성능



(a) NO_x



(b) CO

[그림 4] H₂-SCR의 H₂+NH₃의 공급에 따른 유해 가스 저감 성능

그림 4는 SCR에 환원제 H₂ 1%와 NH₃/NO_x 비율에 따른 유해가스 저감 성능을 나타내고 있다. 그림. 4(a)의 H₂ 1%+NH₃/NO_x=1의 경우, 175°C에서 약 72%의 NO_x 저감 성능을 나타내며 300°C 이상에서는 NO_x 저감 성능이 급격하게 저하되고 있다. H₂ 1%+NH₃/NO_x=2의 경우, 200°C에서 약 69%의 NO_x 저감 성능을 나타내며, 윈도우가 우측으로 이동하는 경향을 나타내고 있다. H₂ 1%+NH₃/NO_x=3의 경우, 200°C에서 약 78%의 가장 높은 NO_x 저감 성능을 나타내고 있으나 가장 활성이 낮고, 280°C 이상에서는 NO_x 저감 성능이 급격하게 저하하고 있다. 그림 4(b)에서 H₂ 1%+NH₃/NO_x=1의 경우, 약 135°C에서 CO 저감 성능은 LOT50에 이르며, 300°C에서는 CO 저감 성능은 100%에 이른다. NH₃ 공급 농도가 더 많아지면 CO 저감 성능은 동등 수준이며, NH₃ 농도가 많이 공급될수록 CO 저감 성능은 감소하고 있다. 환원제 H₂ 1%만 공급할 경우에 150°C 이하에서 NO_x가 저감되는 경향을 나타내며, NH₃만 공급할 경우에는 225°C 온도 영역대에서 NO_x 저감 성능이 향상되고 있다. 반면에 H₂ 1%+NH₃/NO_x=1 농도로 환원제가 공급될 경우, 175°C에서 72%의 NO_x 저감 성능이 향상되며, 저온쪽으로 윈도우가 이동되며 환원제에 따라 유해가스 저감 온도 윈도우가 다르다. 결과적으로 NO_x 대비 환원제 NH₃가 NH₃/NO_x=1 비율로 공급 될 때 NO_x와 CO 저감 성능 향상과 더불어 에너지 비용 측면에서 유리하다고 판단한다.

참고문헌

- [1] 서충길, “Cu-SCR 촉매의 De-NO_x 성능 향상을 위한 연구”, 산학기술학회논문지, 제19권 제3호, pp. 112-118, 3월, 2018년.
- [2] 김성수, “배가스 중 CO가 H₂-SCR 반응에 미치는 영향 연구”, Appl. Chem. Eng., 제21권 4호, pp. 391-395, 8월, 2010년.