디젤엔진에서 배출되는 질소산화물 제거를 위한 ZSM5 촉매상에서의 암모니아 및 요소에 의한 선택적 촉매 환원 반응

백준현, 김수진, 임성대, 목영선*, 남인식
포항공과대학교 환경공학부/화학공학과, 제주대학교 청정화학공학과*

Selective Catalytic Reduction of NOx Emitting from Diesel Engines by NH_3/Urea over ZSM5 Catalyst

Joon Hyun Baik, Soo Jean Kim, Sung Dae Yim, Young Sun Mok*, In-Sik Nam
Department of Chemical Engineering, School of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), Department of Chemical Engineering, Cheju National University*

서론

디젤자동차와 같은 이동원으로부터 발생되는 질소산화물의 배출제어기술은 환경뿐만 아니라 에너지 절감적인 측면에서 그 기술개발의 필요성이 증대되고 있다. 하지만, 이동원에 적용하기 위한 기존의 질소산화물 저감 기술들은 실제 공정에 적용되기에는 아직까지 많은 문제점을 내포하고 있으며, 최근에는 고정원에서 이미 그 기술의 효율성이 검증된 암모니아(NH_3)에 의한 선택적 촉매 환원 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 공정을 이동원에 적용하고자 하는 많이 연구들이 시도되고 있다. 특히, NH_3-SCR 을 이동원에 적용시키는 과정에 있어서 가장 큰 문제로 지적되고 있는 암모니아의 수송 및 조작의 어려움을 해결하고자 요소(urea)를 암모니아의 대체환원제로 사용하는 urea-SCR 공정이 매우 유망한 기술로 대두되고 있다 [1-2]. Urea-SCR 공정은 환원제로 사용되는 urea 의 효과적인 NH_3로의 분해와 더불어 자동차 배출가스가 지니는 특성을 고려하여 150 ^oC 의 저온에서부터 500 ^oC 까지의 고온까지 넓은 temperature window 를 지니는 안정된 촉매의 개발이 핵심기술이 된다. 따라서, 본 연구에서는 디젤자동차에 적용가능한 urea-SCR 공정 개발을 궁극적인 목표로 하여 저온에서 우수한 활성을 지니면서 동시에 열적 안정성을 지니는 촉매개발을 위하여 기존에 유망한 SCR 촉매로 알려진 다양한 전이금속 및 제올라이트 계열 촉매들에 대하여 NH_3-SCR 에서 그 질소산화물 제거 특성을 확인하였으며, 이러한 과정에서 선정된 최적촉매를 실제 urea-SCR 공정에 적용하여 그 가능성을 확인해 보았다.

실험

본 연구에서는 ZSM5 를 비롯한 다양한 구조의 제올라이트 계열 촉매들을 이온교환법에 의하여 상온에서 24 시간동안 전이금속을 담지하였다. 고정원의 SCR 상업용 촉매로 널리 알려진 V_2O_5/TiO_2 촉매는 함침법에 의하여 제조되었으며, 구체적인 제조방법은 추등 [3]에 의해 자세히 설명되었다. 실제 V_2O_5/TiO_2 계열의 상업용 촉매가 비교를 위해 준비되었으며 각각 Com A, Com B, Com C 로 표기하였다. 이들 촉매 외에 저온촉매로 잘 알려진 Pt/Al_2O_3, CrO_x/TiO_2 및 MnO_x/TiO_2 촉매들[4]을 전형적인 함침법에

의하여 제조하였다. 준비된 모든 촉매들은 110 °C 에서 12 시간동안 건조한 후에 500 °C 에서 5 시간 동안 소성하여 사용하였으며, 이들의 구체적인 물리화학적 특성은 Table 1 에서 확인할 수 있다.

Table 1 Physicochemical properties of the catalysts prepared in the present study

Catalyst	P.M.[a)]	Metal content (wt.%)	BET surface area (m^2/g)
Mordenite	IE	2.3	400
Y	IE	4.1	-
USY	IE	3.2	-
Ferrierite	IE	1.1	300
ZSM5-A	IE	2.5	340
ZSM5-B		2.9	-
ZSM5-C		3.5	-
ZSM5-D		5.6	-
ZSM5-E		1.2	-
Pt-ZSM5	IE	0.5	-
V_2O_5/TiO_2	WI	2.0	66
Com A[b)]		8.9	60
Com B[b)]		7.8	146
Com C[b)]		7.1	61
Pt/Al_2O_3	WI	1.7	290
CrO_x/TiO_2	WI	11.9	177
MnO_x/TiO_2	WI	9.6	190

[a)]Preparation method. IE : ion exchange, WI : wet impregnation. [b)]Commercial catalyst.

제조된 촉매들은 NH_3-SCR 고정층 반응기에서 그 NO 제거활성이 평가되었다. 약 20/30 mesh 크기의 1g 촉매를 3/8" 알루미늄 반응기에 장착한 후 NO (500ppm), NH_3 (500ppm), O_2 (5%), H_2O(10%) 및 N_2(balance)의 조성을 지닌 혼합 기체를 2 ~ 3 l/min 의 유량으로 흘리며 (SV = 100,000 h^{-1}) 반응온도를 150 ~ 500 °C 로 변화시키며 NO 제거활성 및 NH_3 slip 을 NO 및 NH_3 분석기를 사용하여 관찰하였다. 보다 자세한 실험방법은 추등 [3]에 의해 설명되었다.

Urea-SCR 반응 또한 NH_3-SCR 과 유사한 반응시스템에서 수행되었다. Urea 는 1M 농도의 수용액 상태로 HPLC pump 에 의하여 반응기에 주입되었다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 먼저 최적촉매 선정을 위하여 기존에 NH_3-SCR 반응에 유망한 촉매로 알려진 다양한 전이금속 촉매들에 대하여 SCR 반응 특성을 관찰하였다. 특히, 자동차 시스템에 적용하기 위해서 저온에서의 활성증진을 추진 하였다. Fig. 1 에서 볼 수 있듯이 여러 촉매중에서도 ZSM5-C 촉매가 저온에서의 높은 활성과 더불어 광범위한 temperature window 를 유지하며 가장 우수한 제거활성을 나타내고 있다. 상대적으로 V_2O_5/TiO_2 촉매는 250 °C 이상의 고온에서는 높은 제거활성을 보인 반면에 250 °C 미만의 저온에서는 매우 낮은 NO 제거활성을 보였다. V_2O_5/TiO_2 계열의 상업용 촉매들 또한 제조회사에 관계없이 본 연구에서 제조된 V_2O_5/TiO_2 와 유사한 활성경향을 보였다. Pt/Al_2O_3 와 PtZSM5 와 같은 귀금속 계열의 촉매들은 150 ~ 230 °C 영역의 저온에서는 ZSM5-C 에 상응하는 높은 제거활성을 보였지만 반응온도가 증가함에 따라서 급격히 제거활성이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 Pt 계열촉매들의 높은 산화력으로 인하여 환원제로 사용되는 NH_3 의 촉매상에서의 산화에 기인하다. 그리고, 저온촉매로 알려진 CrO_x 및 MnO_x 계열의

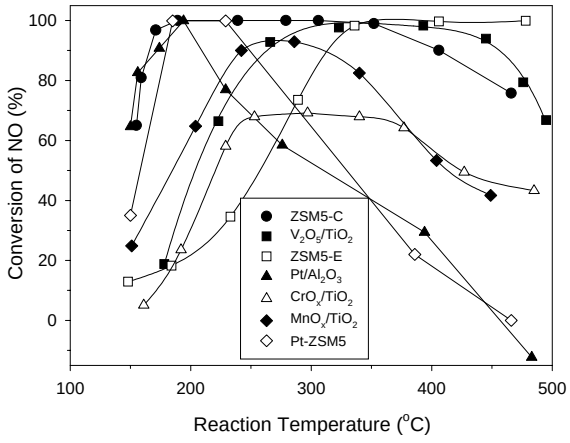

Fig.1. Activity of promising SCR catalysts for the reduction of NO by NH_3.

촉매들[4]은 전반적으로 낮은 질소산화물 제거활성을 보여주었다. 이러한 결과를 바탕으로 ZSM5-C 촉매와 유사한 제올라이트 계열의 촉매들에 대하여 그 제거활성을 관찰해 보았다. Fig.2 는 다양한 구조를 지니는 제올라이트 촉매들에 동일한 금속을 이온교환하여 제조한 후 NH_3-SCR 활성을 비교한 결과이다. Fig. 2 에서와 같이 상대적으로 ZSM5 계열의 촉매가 Y, Mordenite, Ferrierite, USY 등에 비하여 우수한 결과를 보여주었다. 따라서, 본 연구에서는 ZSM5 계열의 촉매에 대하여 금속 담지량을 달리하며 담지량에 따른 NO 제거활성의 경향변화를 관찰하였다. ZSM5 촉매상에 금속 담지량을 2.5, 2.9, 3.5, 5.6 wt.%로 각각 증가시켰을 때, 3.5 wt.%까지는 담지량에 비례하여 점진적으로 촉매 활성이 증가하였으며, 5.6 wt.% 담지량에서는 오히려 활성이 감소하는 경향을 보여주었다. 따라서, 본 ZSM5 촉매시스템에서 최적 담지량은 3.5 wt.% 부근에서 결정됨을 알 수 있었다.

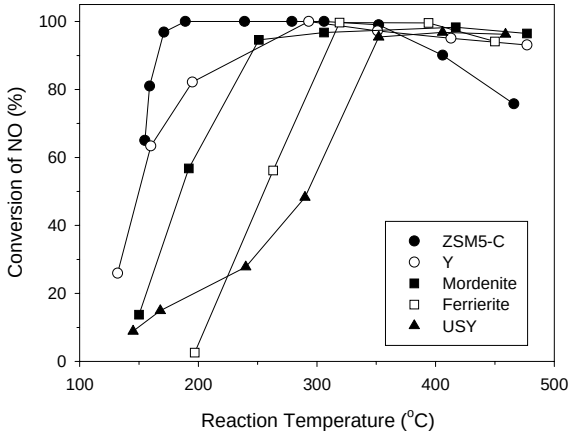

Fig.2. Activity of zeolite catalysts for the reduction of NO by NH_3.

NH_3-SCR 반응에서는 NO 제거활성과 더불어 미반응된 NH_3 slip 또한 환경적인 측면에서 중요한 고려사항이 된다. 따라서, NH_3/NO 주입비를 0.8, 0.9, 1.0 으로 변화시키며 NO 제거활성과 더불어 NH_3 slip 을 관찰해 보았다. 반응온도에 따라서 최적 주입비가 달라졌으며, 본 반응시스템에서는 150 °C 의 반응온도에서는 0.8 의 NH_3/NO 주입비에서 최고의 NO 활성과 더불어 최소의 NH_3 slip 을 보였으며, 250 °C 에서는 0.9 의 NH_3/NO 주입비가 최적임을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 반응조건이 심하게 변화되는 자동차 시스템에 본 SCR 반응시스템을 적용시키기 위해서는 탄력적인 NH_3/NO 주입비의 제어가 필요함을 알 수 있었다. 촉매의 저온활성을 증진시키는 방안중의 하나로서 반응기 공간속도를 변화시키며 그 영향을 관찰해 보았다. 반응기 공간속도를 100,000 h^{-1} 에서 60,000 h^{-1}, 30,000 h^{-1} 로 각각 감소시킴에 따라서 150 °C 에서 200 °C 사이의 저온활성이 뚜렷하게 증가하는 경향을 보였으며, 특히 30,000 h^{-1} 의 반응기 공간속도에서는 150 °C 의 저온에서도 95% 이상의 높은 질소산화물 제거활성을 보여주었다. 따라서, 이와 같은 촉매반응기 설계변수를 조절함으로써 저온활성을 증진시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

ZSM5 계열의 촉매를 실제 반응조건에 적용시키기 위해서 필요한 또 다른 중요한 변수로는 촉매의 내구성을 들 수 있다. 이러한 촉매 내구성을 조사하기 위하여 본 연구에서는 반응조건과 동일한 물이 10% 함유된 반응기체를 흘리며 600 °C 에서 12 시간동안 촉매를 aging 시킨 후 aging 전후 촉매의 질소산화물 제거활성의 변화를 확인해 보았다. 3.5 wt.% 금속이 담지된 ZSM5-C 촉매의 경우 aging 후 저온 및 고온 전온도에 걸쳐 20~30%의 심각한 촉매활성 저하를 보였다. 하지만, 2.9 wt.%의 금속이 담지된 ZSM5-B 촉매의 경우에는 상대적으로 aging 에 의한 촉매의 활성저하가 완화되었는데, 200 °C 미만의 저온에서만 20% 정도의 활성 저하가 관찰되었을 뿐 고온에서는 비교적 안정된 활성경향을 보였다. 이러한 촉매의 활성저하 경향은 촉매활성저하의 주원인이 활성점으로 작용하는 금속이온의 화학적 상태의 변화임을

암시해 주며, 이로부터 촉매의 최적화를 위해서는 촉매의 초기활성 뿐만 아니라 촉매의 안정성을 고려한 담지량의 최적화가 필요함을 확인할 수 있었다.

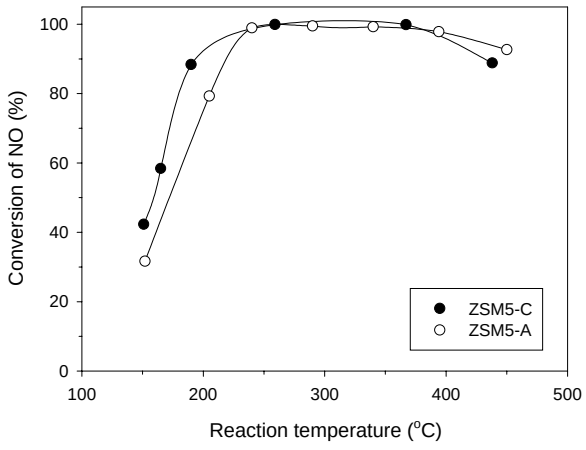

Fig.3. **NO removal activities of ZSM5 catalysts by urea**

이상의 NH_3-SCR 에서의 실험결과들을 바탕으로 최적촉매로 선정된 ZSM5 계열 촉매들에 대하여 실제 urea 를 환원제로 하는 SCR 반응을 수행하여 urea-SCR 공정에의 적용가능성을 확인해 보았다. Fig. 3 에서와 같이 urea-SCR 에서도 ZSM5 촉매들은 NH_3-SCR 에 상응하는 우수한 NO 제거활성을 보였으며 150 ~ 450 °C 에 해당하는 광범위한 temperature window 를 보여주었다. 이러한 결과를 바탕으로 본 연구에서 개발된 ZSM5 계열 촉매는 urea-SCR 공정에 매우 효과적으로 적용 가능함을 확인할 수 있었다.

결론

본 연구에서 실험된 여러 종류의 SCR 촉매들 중에서 특히, ZSM5 계열 촉매들이 NH_3-SCR 반응에서 우수한 NO 제거활성을 보였으며, 특히 200 °C 이하의 저온에서 높은 질소산화물 제거능력을 보였다. 또한, 반응기 공간속도의 변화는 저온에서의 촉매활성을 높일 수 있는 효과적인 방안으로서, 실제 150 °C 에서 95% 이상의 높은 제거활성이 관찰되었다. ZSM5 촉매들은 10% 물이 함유된 반응기체를 흘리면서 수행된 600 °C 에서 12 시간동안의 aging 에 의하여 저온 및 고온에서 심각한 촉매활성 저하를 보였다. 하지만, ZSM5 상에 담지되는 금속양을 줄임으로써 촉매 내구성의 향상을 꾀할 수 있었다. 본 연구에서 개발된 ZSM5 계열 촉매는 urea-SCR 에서도 높은 NO 제거능력을 보였으며, 이러한 결과들을 바탕으로 ZSM5 는 이동원에서 발생하는 질소산화물 제거를 위한 urea-SCR 공정에 매우 유망한 촉매인 것으로 판단된다.

감사

본 연구는 General Motors R&D and Planning Center 의 연구비 지원에 의하여 수행된 결과로서, 연구비를 지원해 주신 GM 과 연구 수행을 위하여 조언을 주신 GM 의 오세혁, 조병권, 이종환 박사님께 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Koebel, M., Elsener, M. and Marti, T. : *Combust. Sci. and Tech.*, **121**, 85(1996).
2. Gieshoff, J., Schafer-Sindlinger, A., Spurk, P. C., van den Tillaart, J. A. A. and Garr, G. : *SAE Paper* No. 2000-01-0189.
3. Choo, S.T., Lee, Y.G., Nam, I.-S., Ham, S.-W. and Lee, J.-B. : *Appl. Catal. A*, **200**, 177(2000).
4. Smirniotis, P.G., Pena, D.A. and Uphade, B.S. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2479(2001).