

LP Gas를 환원제로 이용한 HC-SCR 촉매의 특성

고선환, 김태민*, 이해수, 김문찬¹
 (주)이엔드디; ¹청주대학교
 (ktm@endss.com*)

Charaterization of HC-SCR catalysts using LP Gas as a reductant

Sunhwan Ko, Taemin Kim*, Haesoo Lee, Moonchan Kim¹
 E&D;¹Cheongju University
 (ktm@endss.com*)

1. 서론

디젤엔진의 보급 및 최근 급속히 증가하는 디젤자동차는 연비효율 측면에서 사회 경제적 이득도 있었으나, 특정 오염물질의 과도한 배출에 의해 증가되는 대기오염 기여율은 결국 사회적 기회비용으로 되돌아와 오히려 더 큰 비용 손실을 보고 있다. 전체 등록 자동차중 중대형 경유차의 경우 전체 차량의 2.9%에 불과하나 대기오염 기여율은 30%나 차지한다. 특히, 서울 및 주요 도심지역에서는 경유 차량에서 많이 배출되는 질소산화물(NOx)과 미세먼지에 의한 피해가 매우 심각한 실정이다. 경유 및 가솔린 차량에 의한 대기오염을 줄이기 위해 세계 각국은 저공해 자동차 보급 확대를 추진하고 있으며, 이의 대안으로 LPG, CNG, 전기, 하이브리드, 메탄올, 수소 등이 있다.

질소산화물제거를 위한 적용기술 중 검증된 기술로 Urea-SCR방식이 있으나 Urea공급에 따른 사회적 인프라가 필요하며, 겨울철 Urea수용액의 어는 문제와 NH₃ 발생에 의한 2차 오염도 아직은 해결해야 할 문제로 남아 있다. 따라서 일정한 정화효율이 확보되며, 시스템이 간단하고 내구성이 우수한 운행차 개조용 DeNOx 시스템은 반드시 개발되어야 한다.

LPG 자동차는 경유 및 휘발유 차량에 비해 인체에 유해한 규제 배기가스(HC, CO, NOx, PM) 및 비규제 유해가스를 현저히 적게 배출한다. 급가속 및 고부하 운전시 경유 차량은 미세먼지 배출량이 급격히 증가하고 휘발유 차량은 일산화탄소가 과다하게 배출되는 반면, LPG 자동차는 배출량이 훨씬 적어 실질적인 대기환경 개선효과를 기대할 수 있다. 하지만 세계적으로 강화되고 있는 배기가스 규제를 만족시키기 위해서는 후처리 장치 개발을 통해 배기가스 저감 기술을 확보해야 할 것이다.

본 연구에서는 LPG 엔진에서 배출되는 질소산화물을 저감시키기 위해 LPG 연료를 환원제로 사용하는 HC-SCR 촉매의 특성을 연구하였다. 주입되는 LPG 농도별, O₂ 농도별 등 다양한 조건에 대한 HC-SCR 촉매의 특성을 조사하고 연구하였다.

2. 연구방법

2.1 촉매 제조

본 연구에 사용된 촉매는 H-ZSM5를 담체로 사용하였다. 여기에 다양한 귀금속과 전이금속을 준비한 후 함침법을 이용하여 준비한 담체를 deep coating을 하여 건조시킨 후, 각종 gas 분위기에서 소성을 실시하여 제조하였다.

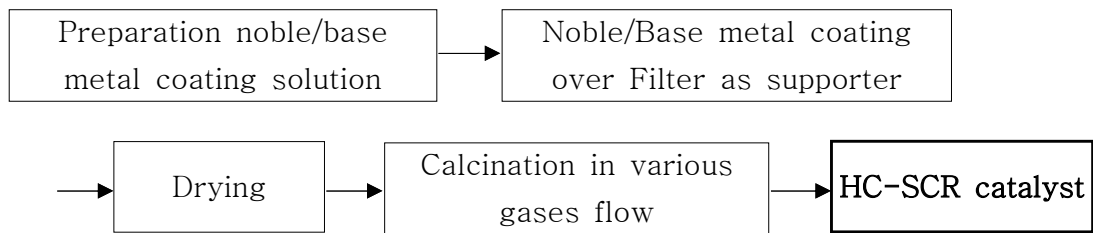


Fig. 1. Preparation of catalysts

2.2 시험장치 및 시험측정방법

반응실험을 수행하기 위하여 MFC(mass flow controller), 반응기, PID controller 등을 설치하였다. 가스의 유량은 MFC로 조절하여 반응기 안으로 유입되도록 하였다. 사용된 가스는 N_2 , O_2 와 NO를 사용하였으며, 환원제로 LPG를 이용하였다. 반응기를 통과하는 가스의 총 유량은 2.6L/min으로 조절해서 촉매의 공간속도를 $20,000h^{-1}$ 으로 하였다. 실험에 사용된 반응기는 fixed bed type의 연속 흐름 반응장치로서 Fig. 2에 장치의 구성을 나타내었다.

PID controller를 이용하여 반응기의 온도는 $150\sim 600^\circ C$ 범위에서 승온시키며 배출가스의 NO_x 를 측정하였다.

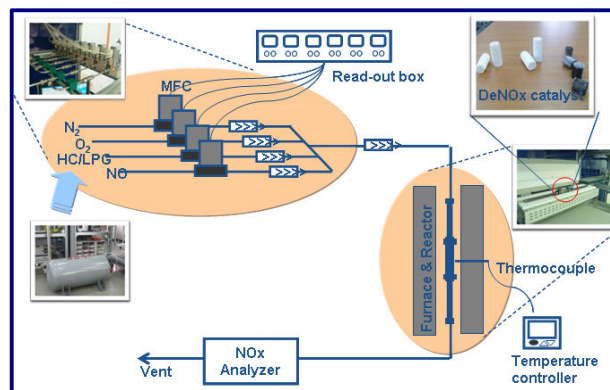


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

3. 결과 및 토론

3.1. NO_x 제거 성능

Fig. 3 (A) ~ (B)는 CN ratio¹⁾가 8, O_2 농도가 10%일때 NO_x 제거효율을 나타내었다. (A)는 232PH과 242PH 촉매의 제거율로 $350^\circ C$ 에서 65%이상의 제거효율을 나타내다가 $400^\circ C$ 에서 최대 80%이상의 제거율을 보였다. (B)의 61N과 62N 촉매에서도 (A)와 유사한 모습을 보이는데, 특히 61N 촉매는 저온영역인 $250^\circ C$ 에서 NO_x 제거반응을 시작하여 $325^\circ C$ 에서 65%이상의 제거율을 나타낸 후 $360^\circ C$ 에서 최대제거율을 보여 약 80%에 다다랐다. 또한 62N은 $400^\circ C$ 에서 85%의 제거율을 나타냈다.

1) CN ratio : No. of Carbon in reductant / No. of Nitrogen in NO_x

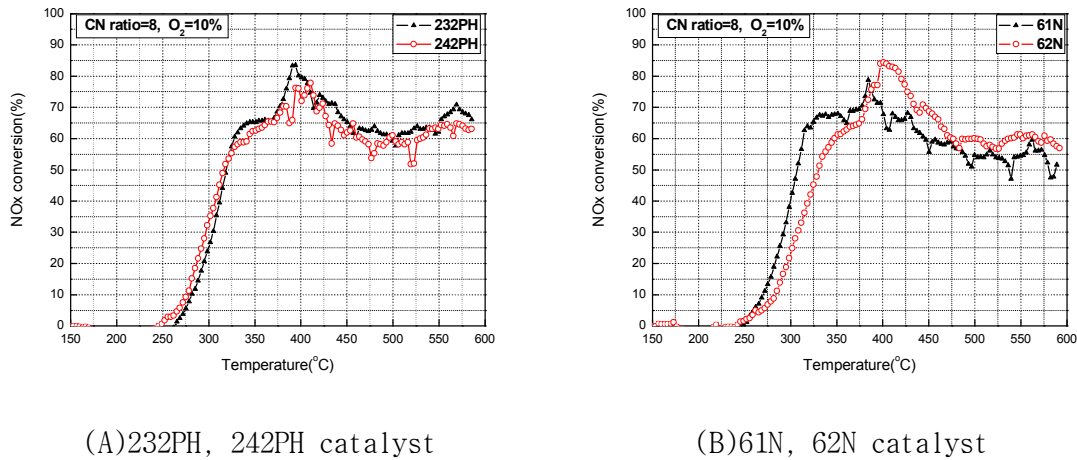


Fig. 3. Effect of temperature on conversion of NO_x over HC-SCR catalysts.

3.2. O₂ 농도비율 및 CN ratio에 따른 촉매의 NO_x 제거 성능

Fig. 4 ~ 5는 각각 232PH 촉매와 61N 촉매에 대해 O₂ 농도 및 CN ratio에 따른 촉매의 NO_x 제거 성능을 나타내었다.

Fig. 4(A)는 232PH 촉매의 O₂ 농도를 10%로 고정한 후 CN ratio를 변화시키면서 촉매 활성을 살펴보았는데, CN ratio가 6 ~ 10 일때 375 ~ 400°C 사이에서 약 80%의 제거율을 나타낸 후 제거율이 일정하게 유지되었지만, CN ratio가 12 일때는 350°C에서 최대 83%의 전환율을 나타낸 이후로는 제거율이 감소하는 경향을 보였다가 525°C부터 다시 증가하였다. Fig. 4(B)는 232PH 촉매를 5%의 O₂ 농도로 고정하여 촉매 활성을 살펴보았는데, O₂ 농도가 10%일때와 유사한 그래프 경향을 보이지만 이보다는 다소 낮은 제거율을 보이고 있다.

Fig. 5는 61N 촉매에서 O₂ 농도를 고정 후 변화된 CN ratio에 대한 제거율을 나타내었다. Fig. 5(A)에서 촉매는 325 ~ 375°C 범위에서 최대의 효율인 75 ~ 80%의 제거율을 보이고 있다. 특히 높은 CN ratio인 12와 10의 경우 최대제거율이 325°C 부근에서 75%를 보이는 반면 CN ratio가 6, 8일때는 이에 비해 다소 높은 온도인 370°C 근처에서 최대 제거효율을 나타냈다. Fig. 5(B)는 O₂ 농도를 5%로 고정한 경우로, O₂ 농도가 10%일때보다 NO_x 제거효율이 다소 감소함을 보였다. 이는 Fig. 4의 232PH 촉매와 비슷한 제거효율 경향을 나타내고 있다.

이처럼 O₂ 농도가 높을수록 NO_x의 제거율 또한 높아지는 이유는 환원제로 사용되는 LP gas의 산화에 필요한 O₂가 부족하기 때문으로 판단된다.

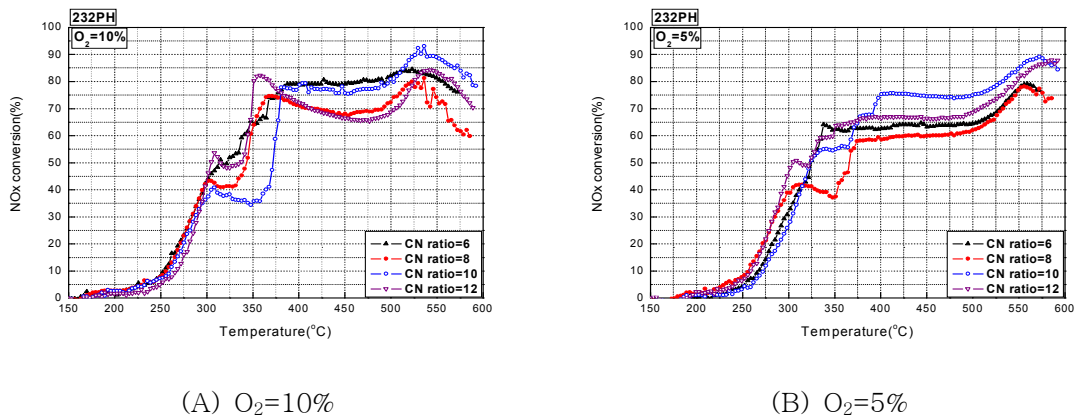


Fig. 4. NOx conversion at various conditions over 232PH catalyst : Oxygen composition and CN ratio

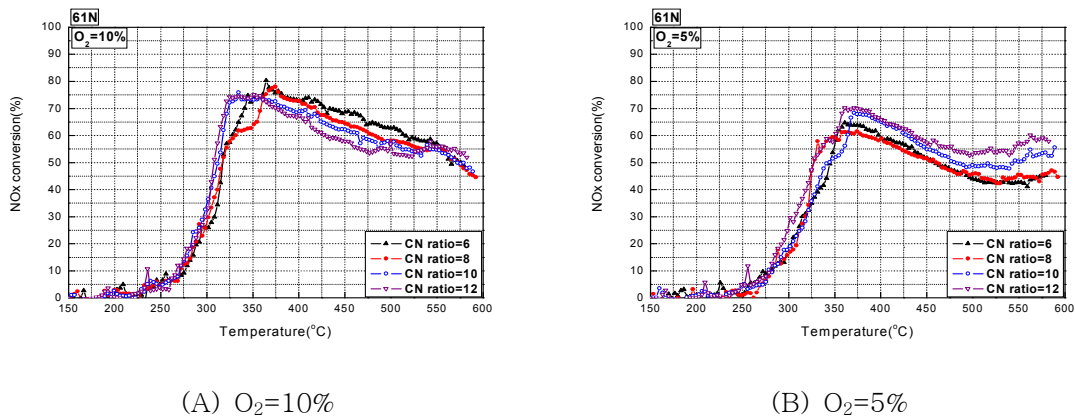


Fig. 5. NOx conversion at various conditions over 61N catalyst : Oxygen composition and CN ratio

4. 결론

LP Gas를 환원제로 이용한 본 연구에서 사용된 촉매는 특정 조건하(O_2 농도 10% 이하, CN ratio 12 이하)에서 다음과 같은 NOx 제거특성을 알 수 있었다.

촉매는 400°C 전후에서 80%이상의 NOx 제거율을 나타내었다. CN ratio를 고정한 상태에서 O_2 농도가 높을수록 NOx의 제거율이 높아졌고, O_2 농도가 낮을수록 NOx의 제거율 또한 낮아졌다. 이와 같이 O_2 농도가 높을수록 NOx의 제거율 또한 높아지는 이유는 환원제로 사용되는 LP gas의 산화에 필요한 O_2 가 부족하기 때문으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 “에너지·자원 기술개발사업”에 의한 지원으로 진행된 연구 중 일부이며, 이에 관계기관에 감사드립니다.

참고문헌

1. P. Sazama, B. Wichterlova, Chem. Communications (2005) 4810.
2. S. Satokawa, K. Yamaseki, H. Uchida, Appl. Catal. B 34 (2001) 299.
3. M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u, S. Shundo, N. Mizuno, Shokubai, Catalyst, 32 (1990) 430.