

환원촉매를 이용한 디젤엔진 배기가스 중 NO_x 저감에 관한 연구

황화자 · 황재원 · 정지용 · 한정희 · V. I. Demidiouk · 채재우

인하대학교 기계공학과

(2000년 8월 17일 접수, 2000년 10월 27일 채택)

A Study on Removal of NO_x in Diesel Engine using Reductive Catalyst

H. Z. Huang · J. W. Hwang · J. Y. Jung · J. H. Han · V. I. Demidiouk · J. O. Chae

Department of Mechanical Engineering, Inha University

ABSTRACT

To eliminate NO_x in diesel emission, selective catalyst reduction (SCR)^{1,2)} was used in real diesel engine. Among the SCR methods, metal oxide and perovskite catalysts were introduced in this paper. The removal efficiencies with various major, promoter catalysts on γ -Al₂O₃ at different reaction temperature were investigated, and LaCuMnO_x catalyst which has high removal efficiency at the temperature of real diesel exhaust gas was selected. NO_x reduction was carried out over these catalysts in the flow-through type reactor using by-pass (SV = 3,300 h⁻¹). Under the given condition to this study, perovskite catalysts showed considerably high removal efficiency and LaCuMnO_x was the best one among these catalysts in the temperature range of 150~450°C.

Key Words : SCR, Metal Oxide Catalyst, Perovskite Catalyst, γ -Al₂O₃

요약문

본 연구에서는 질소산화물 저감기술의 하나인 선택적 촉매 환원법(SCR)^{1,2)}을 이용하여 실제 디젤엔진에서의 NO_x저감에 관한 실험을 수행하였다. 특히 선택적 촉매 환원법 중에서 금속산화물(metal oxide)과, 페롭스카이트(perovskite)형의 환원촉매를 사용하였으며 γ -Al₂O₃ 담체에 여러 가지 주촉매, 조촉매를 사용하여 배기가스 온도 범위 내에서 높은 NO_x제거효율을 가지고 있는 LaCuMnO_x을 선택하였다. NO_x 제거를 위한 실험은 실제 디젤엔진에서 배출되는 배기가스를 이용하였으며 공간속도 3,300 h⁻¹인 상태에서 촉매 반응기 통과전후의 NO_x의 변화량을 측정하였다. 그 결과 페롭스카이트 형태의 촉매가 활성화 온도범위가 우수함을 알 수 있었고 LaCuMnO_x의 경우에는 촉매 온도범위 150~450°C 하에서 NO_x의 제거효율이 전반적으로 우수하였다.

주제어 : 선택적 촉매 환원법, 금속산화물 촉매, 페롭스카이트 촉매, γ -Al₂O₃

1. 서론

디젤차량은 가솔린에 비해 에너지 소비효율과 출력력이 높으며 비교적 높은 공기/연료비에서 연소가 진행되기 때문에 엔진차체에서는 오염물질을 적게 배출한다. 그러나 가솔린 차량에 삼원촉매가 장착되면서 상대적으로 디젤차량에서 많은 질소산화물과 입자상물질이 배출되어 도시지역 환경오염의 주요 원인으로 인식되고 있다. 따라서 디젤엔진에서 배출되는 유해물질을 규제하기 위하여 후처리 기술에 대한 관심과 관련 연구가 점차 증가하고 있는 추세에 있다. 디젤엔진에서 배출되는 가스 중에는 대기오염에 영향을 미치는 유해물질로서 CO, C_xH_y, PM 및 NO_x 등이 있다. 이중 CO와 C_xH_y는 휘발유 차량에 비해 배출량이 미량으로 큰 문제가 되지 않고 있지만 NO_x와 PM은 배출량이 많아 문제점으로 지적되고 있다. 그리고 PM의 경우에는 현재 여러 가지 후처리 장치의 개발로 인해 감소되고 있지만 NO_x의 경우에는 저감방법이 쉽지 않은 것으로 알려져 있다. NO_x는 대기중 오존의 발생원으로서 광화학적 작용을 일으켜 스모그를 발생시키며 인체건강에 매우 큰 영향을 미치므로 이에 대한 저감기술이 시급히 확립되어야 한다. 자동차 배기가스 중의 NO_x는 20~750 ppm으로서 대부분이 NO형태로 발생한다. 현재까지 개발된 디젤엔진 배기가스 중 NO_x 저감기술에는 전처리로서 고압분사나 EGR 등이 연구되고 있으나 근

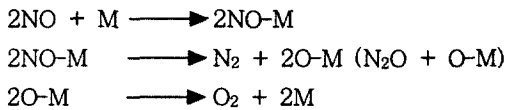
본적으로 가솔린에서의 삼원촉매와 같은 제거효율은 기대하기 어렵다고 한다. 특히 디젤엔진과 같이 희박연소를 하는 경우에는 촉매를 직접 사용하기에는 그 제약이 있으며 이에 따라 환원제를 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 디젤엔진에서 배출되는 유해가스중 NO_x를 저감시키는 후처리방법에는 전기 방전³⁾이나 전자빔,⁴⁾ 플라즈마⁵⁾ 등을 이용하는 기술이 개발되어 활발히 진행되고 있으나, 현재까지 상용화된 기술로 개발된 사례는 거의 전무한 실정이다. 최근 NO_x저감에 주목을 받고 있는 기술로 SCR(선택적 촉매 환원법)과 SNCR(선택적 비촉매 환원법)⁶⁾이 있다. 그중 SCR법은 최근 인정받고 있는 디젤후처리 기술로, 타 NO_x제거기술에 비해 가격과 설치면에서 우월성을 갖고 있어 이에 관한 연구가 활발히 진행중이다. SCR법은 촉매 조건 하에서 NH₃, CO 및 C_xH_y 등의 환원제를 사용하여 NO_x를 N₂로 전환시키는 기술이다. 디젤 배기가스에는 CO와 C_xH_y가 포함되었기 때문에 또 다른 환원제의 첨가가 필요없다는 것이 장점이다. 또한 신뢰성이 높으며 배기가스 정화효율이 비교적 우수하여 NO_x의 처리기술로 각광받고 있으며 상업적으로 개발이 완료단계에 있어 많은 분야에서 적용 실험 및 완전한 설비로 가동되고 있다. SNCR법은 촉매를 사용하지 않고 반응온도 900~1000°C에서 암모니아를 일정한 몰농도비율(NH₃ : NO_x = 1 : 1 또는 2 : 1)로 배기가스 또는 연소대류영역에 주입하여

NO_x를 저감하는 방법으로서 저감효율이 40~60%에 이른다고 보고되고 있다. SNCR법은 설치비용이 저렴하여 유용한 질소산화물 저감방법이나, 적정량의 NH₃ 주입 및 적정 반응온도 유지 등의 운영상에 많은 단점이 있다.

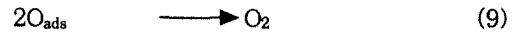
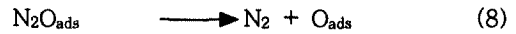
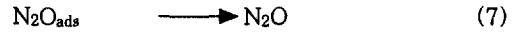
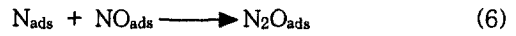
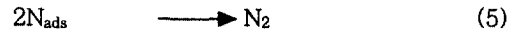
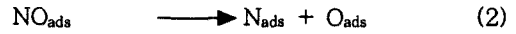
본 연구에서는 실제 디젤엔진에서 배출되는 NO_x를 제거하기 위하여 배기가스 중의 CO나 C_xH_y를 환원제로 하는 SCR법을 사용하였으며 실험에 사용한 촉매의 종류를 금속산화물과 페롭스카이트 형태로 나누어 각각의 촉매에 대해 성능을 관찰하고 우수한 성능을 가진 촉매를 제조하는데 목적을 두었다. 일반적으로, 촉매가 갖추어야 할 조건은 활성화 온도 범위가 넓고 수명이 길어야 한다. 지지체는 넓은 기하학적 표면적과 낮은 배기가스 배압 및 고온에 대한 저항성, 열적, 기계적 충격에 대한 저항성 등의 특징을 갖고 있어야 한다. 본 연구에서는 실제 디젤엔진 배기가스 중 NO_x 저감기술에 있어서 alumina (γ-Al₂O₃)를 지지체로 선택하여 5가지의 촉매-CuO, CoO, LaCuMnO_x, LaCuVO_x, LaCoVO_x를 제조하여 매개 촉매가 배기가스 중 NO_x에 대한 제거효과를 관찰하였다.

2. 이론적 배경

현재까지 알려진 SCR법에 있어서 금속산화물과 페롭스카이트 촉매를 이용한 NO와의 반응 메카니즘은 아래와 같이 알려져 있다. Yamashita와 Vannice⁷⁾는 MnO에서 NO의 분해에 대한 실험을 통해, Langmuir-Hinshelwood model과 NO 분해에 있어서 아래와 같은 반응 경로로 설명하였다.



Belessi 등⁸⁾에 의하면, 페롭스카이트 촉매 표면에서 NO와 CO 사이의 반응 메카니즘을 다음과 같이 설명하였다.



또한, 낮은 온도상태에서의 반응은 NO의 분해를 통해 생성된 산소(oxygen)에 의해 조절되며, 이 산소는 활성 위치의 NO와 함께 경쟁적으로 표면에서의 산화과정을 이끌어 간다고 알려졌다. SCR법이 갖고 있는 대표적인 단점은 촉매표면에 금속황산염이 형성된다는 점이다.

3. 실험장치 및 방법

3.1. 실험장치

본 실험에 사용된 엔진은 직접분사식 단기통 4행정 디젤엔진으로서 주요 사양을 Table 1에 나타내었다. NO_x제거 실험을 위한 촉매반응기는 유입되는 유량을 일정하게 유지하기 위하여 엔진의 회전수를 1,500 rpm, 엔진부하를 2 kg·m로 고정하여 실험을 진행하였다. 실험진행시 일정한 NO_x 농도를 유지하기 위하여 엔진의 각부의 온도가 정상상태에 도달한 후에 실험을 수행하였다.

본 실험에서 사용한 실험장치의 개략도를 Fig. 1

Table 1. Specification of the diesel engine

Descriptions	Specifications
Cylinder number	1
Type	4 cycle water cooled DI diesel engine
Displacement	0.638 liter
Bore × Stroke	95 × 95 (mm)
Compression ratio	18
Rated power	7.35/2200 (kW/rpm)
Maximum power	9.56/2400 (kW/rpm)
Idle speed(rpm)	750+/-50

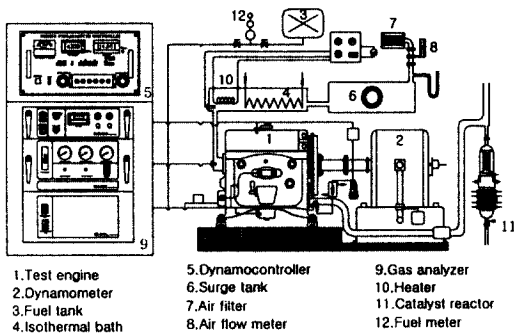


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

에 나타내었다. 엔진의 배기 라인에 바이패스 라인을 통하여 촉매반응기로 배기가스가 유입되도록 설치하여 촉매반응기 전후의 NO_x의 농도변화를 측정하였다. 촉매반응기의 전후단 및 촉매내부의 온도를 측정하기 위하여 K-type 열전대를 반응기 내부에 설치하였으며, 반응기의 온도를 제어하기 위해 히터를 촉매반응기 내부와 외부에 각각 설치하여 SSR (solid state relay)에 의해 PID로 제어할 수 있도록 하였다.

Fig. 2는 촉매반응기의 개략도를 나타낸 것이다. 촉매반응기는 배기가스와의 반응시간을 고려하여 적절한 체류시간을 유지하기 위하여 충분한 촉매실체적을 확보하도록 하였으며, 엔진의 성능 저하를 가져오는 배기 압력의 영향을 최소로 줄였다. 반응기의 전체 길이는 36 cm, 내경은 6 cm이며, 반응기 내부에 있는 heater는 세라믹 재질(직경: 3 cm, 길이: 16 cm)의 본체에 나선형으로 된 니켈 heating coil을 감아 실험조건에 맞는 정확한 촉매온도로 설정할 수 있게 하였다. 반응기내의 온도를 균일하게 하기 위하여 열전대를 그림에 표시한 바와 같이 네 개를 설치하여 PID로 제어하였다.

본 실험에서 사용한 배기가스 분석장치는 Tele-dyne사의 NO_x analyzer(Model 911)이며, 측정원리는 화학발광법으로 화학반응과 동반하여 생성되는 여기 분자가 기저상태로 전이할 때 방사되는 빛의 정도를 PMT(photo multiple tube)를 이용해 정량적으로 나타내는 장치이다. 오존발생기에 의하여 발생된 오존이 NO와 반응하여 NO₂를 생성시키는 과정에서 발생하는 근적외선 영역(500~875 nm)의 화학발광(hν) 강도에 따라 NO농도를 측정한다.

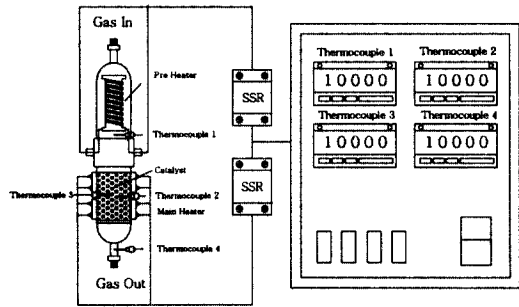


Fig. 2. Schematic diagram of catalytic reactor.

화학발광법을 이용한 분석방법은 고감도로 측정범위가 넓고, NO와 NO_x의 연속분석이 가능하고 안정성이 우수하며 취급도 용이한 장점을 가지고 있다. 또한 공존성분의 영향 및 converter의 NO₂ 변환에 관한 문제점에 대한 영향을 최소화하는 경우, 보다 신뢰성이 높은 측정을 할 수 있으므로 화염의 기초연구뿐만 아니라 대기의 측정까지 널리 이용되고 있다.

3.2. 촉매제조 및 실험방법

본 실험에 사용한 담체는 Nikki-Universal회사의 γ -Al₂O₃이며 금속 전구체로는 Co(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, La(NO₃)₂·xH₂O, Mn(NO₃)₂·xH₂O과 NH₄VO₃을 사용하였다. 촉매의 구체적인 제조방법은 아래와 같다.

1단계: γ -Al₂O₃를 250℃에서 2시간 동안 가열하여 수분을 제거한 후, 재흡수가 되지 않는 건조한 환경에서 자연 냉각시킨다.

2단계: 금속 전구체로 각각 용액을 제조한다. (NH₄VO₃를 용해시킬 때에는 용해속도를 촉진시키기 위하여 소량의 암모니아수를 넣는다.)

3단계: γ -Al₂O₃를 2단계에서 제조한 용액에 담고 저으면서 수분을 증발시키고 oven에서 소성한다.

본 연구에서는 γ -Al₂O₃를 담체로 사용하여 5종의 촉매들을 제조하였다. 그리고 실험에 사용된 촉매를 2가지 부류로 나누어 NO_x 저감 효과에 대해 설명하고자 한다. 본 연구에서 사용된 촉매 종류는 구리(Cu)나 코발트(Co)를 담지한 금속산화물형 촉매와 란타넘(La), 구리(Cu), 코발트(Co), 바나듐(V) 및 망간(Mn)을 일정 비율로 첨가하여 만든 페롭스카이

트형 촉매이다. 이와 같이 두 가지 형태로 나누어 히터에 의해 촉매반응기의 온도를 150~450℃까지 변화시키면서 디젤엔진으로부터 나온 배기가스를 바이패스시켜 반응기 전후의 NO_x 농도를 측정하였으며 촉매에 따른 NO_x의 저감 효과 및 경향성을 분석하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 엔진부하와 촉매온도 변화에 따른 제거 효율

Fig. 3은 금속산화물 촉매와 페롭스카이트 촉매 중 각각 한 가지 촉매 (A), (B)를 선택하여 반응기의 온도와 엔진의 부하에 따른 NO_x의 제거효율을 나타낸 것이다. 그림에서 나타낸 바와 같이 NO_x의 제거효율은 엔진의 부하가 낮을 때 즉, 초기 NO_x의 농도가 낮을 때 그리고 또 촉매의 온도가 높을 때 우수함을 보여주었다. CoO의 경우에는 고온이고 엔진의 부하가 적을 때만 성능이 우수하였으나 LaCuMnO_x의 경우에는 전체 온도영역에 걸쳐 제거효율이 우수하였다.

4.2. 금속산화물 계열 촉매의 온도변화에 따른 NO_x 제거효율

Fig. 4는 Cu, Co의 산화물 촉매가 온도의 변화에 따른 NO_x의 제거효율을 나타낸 것이다. 일반적으로 온도가 증가함에 따라 촉매의 활성이 급속하게 증가된다. 본 연구에서도 이와 유사한 경향성을 보이고 있으나, 실험 결과를 분석하여 보면 200℃ 이하의 저온 영역에서는 온도에 따른 NO_x의 저감 효율이 매우 적으므로 촉매의 활성이 거의 없다고 볼 수 있으며, 350℃ 이상이 되면 NO_x의 저감 효과가 급속히 증가하여 배기가스 중의 NO_x를 50% 이상 제거할 수 있었다. 그림에서 보면, CuO와 CoO 촉매상에서 NO_x의 환원 경향성은 촉매의 온도가 증가함에 따라 유사하게 관찰되었으며, NO_x 저감 효과는 상대적으로 CuO가 약간 높게 나타났다. 이것은 동일

Fig. 3. NO_x removal efficiency on the engine load and catalyst temperature; (A) CoO, (B) LaCuMnO_x.

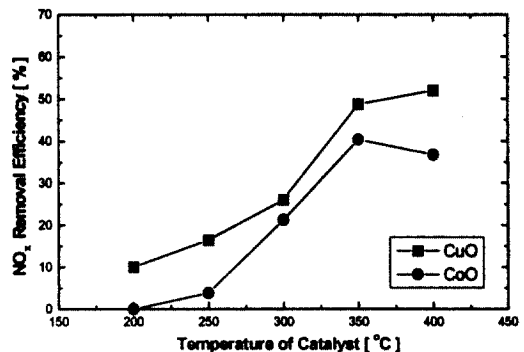


Fig. 4. NO_x removal efficiency on the temperature of CuO and CoO catalysts.

한 담지량을 가진 CuO가 CoO에 비해 NO_x 분해에 있어서 선택성이 비교적 우수함을 확인할 수 있었다.

Iwamoto 등⁹⁾의 연구에서 Cu는 산화 상태(Cu⁺,

Cu^{2+} 가 부동함에 따라 $\text{NO}_{(g)} \rightarrow \text{N}_{2(g)}$ 로 환원시키는 효율이 다르며, Cu의 산화 상태는 온도가 증가할수록 Cu^{2+} 이온이 Cu^+ 로 변하는 것을 관찰하였으며, 반응은 $\text{NO}(\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+})$ 와 함께 진행된다고 주장하였다.

4.3. 페롭스카이트 계열의 촉매에서 온도 변화에 따른 NO_x 제거효율

ABO_3 구조의 페롭스카이트 산화물을 적용한 촉매는 귀금속 촉매에 비해 가격과 안정성에 있어 매우 큰 장점을 가지고 있다. 지금까지 발표된 논문들에 의하면 A-site에는 Lanthanum(La)이나 Cerium(Ce)이 열적 안정제(thermal stabilizer)로도 사용되고 높은 활성도를 가지는 것으로 나타났다. Nitadori 등¹⁰⁾은 A-site 금속의 변화에는 촉매 활성도가 일정하나, B-site 금속의 변화에 따라 활성도의 차이를 나타내며, A-site에 소량의 알칼리 토금속류 원소로 부분 치환한 페롭스카이트형 혼합 금속산화물의 경우 촉매 활성도가 상당히 증가한다고 보고하였다. 본 실험에서는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상에 페롭스카이트 형식의 촉매를 3가지로 설정하여 제조하였다. Fig. 5의 실험 결과를 보면, 촉매종류에 따른 NO_x 저감 효과가 큰 차이를 보이고 있다. 가장 큰 활성을 보여준 페롭스카이트 촉매는 LaCuMnO_x 로서 온도가 $150\sim 450^\circ\text{C}$ 까지 NO_x 의 제거효율이 비교적 우수하였다. 이때 온도적용범위는 디젤엔진에서 배출되

는 배기가스의 실제 온도 범위와 유사한 것으로 LaCuMnO_x 이 실제 적용이 가능한 것으로 나타났다. LaCuVO_x 촉매는 비교적 높은 온도 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 범위에서 제거효율이 LaCuMnO_x 에 비해 조금 낮다. 그리고, LaCoVO_x 촉매는 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 범위에서는 제거효율을 조금 보여주나 350°C 이하에서는 제거효율이 거의 0에 가까웠다. 따라서, 본 실험에서는 제조한 5가지 촉매 중에서 LaCuMnO_x 페롭스카이트 촉매가 실제 디젤엔진 배기가스 온도 범위에서 NO_x 에 대한 저감효과와 선택성이 가장 우수한 촉매로 나타났다.

5. 결 론

본 연구는 SCR법을 이용하여 디젤엔진 배기가스 중 NO_x 를 저감시키는 기술로서 자체 제조한 5가지 금속산화물, 페롭스카이트 촉매를 동일조건으로 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 본 연구에서는 SCR법을 이용한 실제 디젤엔진에서의 NO_x 저감에 있어서 배기가스 중 CO와 C_xH_y 를 환원제로 이용하여 실험을 진행하였으며, 그 결과 촉매의 종류와 온도가 부동함에 따라 NO_x 의 제거효율이 다르게 나타났다.
- 2) 촉매의 온도가 증가할수록, NO_x 의 초기농도가 낮을수록 NO_x 의 제거효율이 우수하게 나타났다.
- 3) 금속산화물의 경우보다 페롭스카이트형의 촉매의 활성도가 우수하게 나타났다.
- 4) 금속산화물 촉매의 경우에 CuO가 CoO보다 활성도 면에서 우수하였으며 촉매의 온도가 비교적 높을 때 우수하였다. 페롭스카이트 형식의 촉매에서는 LaCuMnO_x 과 LaCuVO_x 의 경우 NO_x 저감이 금속산화물의 경우보다 훨씬 우수하였고 활성온도범위도 넓었다. 특히 LaCuMnO_x 의 경우에는 NO_x 의 제거효율이 최고로 60%에 이르렀고 활성온도범위도 $150\sim 450^\circ\text{C}$ 까지 우수하여 실제 디젤엔진에 적용 가능함을 확인할 수 있었다.

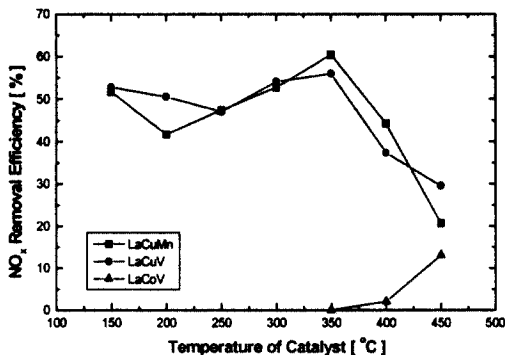


Fig. 5. NO_x removal efficiency on the temperature of LaCuMnO_x , LaCuVO_x and LaCoVO_x catalysts.

사 사

본 연구는 (주)일진전기와 산학협동으로 수행된 결과의 일부분으로 연구를 지원해 주신 관계자들에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Tabata, M., Tsuchida, H., Miyamoto, K., and Yoshinari, T., "Reduction of NO_x in diesel exhaust with methanol over alumina catalyst," *Appl. Catal., B*, **6**, 183~196(1995).
2. Chen, L., Horiuchi, T., Osaki, T., and Mori, T., "Catalytic selective reduction of NO with propylene over Cu-Al₂O₃ catalysts: influence of catalyst preparation method," *Appl. Catal., B*, **23**, 259~269(1999).
3. Simonov, A. D., Yazykov, N. A., and Vedyakin, P. I., "Industrial experience of heat supply by catalytic installations," *Catal. Today*, **60**, 139~145(2000).
4. Person, J. C. and Ham, D. O., "Removal of SO₂ and NO_x from gases by electron beam irradiation," *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 1~8 (1988).
5. 조기현, 황의현, "플라즈마를 이용한 디젤 엔진 배기가스 중의 NO_x 저감에 관한 실험적 연구," *한국자동차공학회지*, **8**(7), 83~90(1999).
6. 남인식, "고정원에서 발생하는 NO_x 제거 촉매공정," *대한환경공학회지*, **11**(1), 5~13(1995).
7. Yamashita, T. and Vannice, A., "NO decomposition over Mn₂O₃ and Mn₃O₄," *J. Catal.*, **163**, 158~168(1996).
8. Belessi, V. C., Bakas, T. V., Costa, C. N., Efstathiou, A. M., and Pomonis, P. J., "Synergistic effects of crystal phases and mixed valences in La-Sr-Ce-Fe-O mixed oxidic/perovskitic solids on their catalytic activity for the NO+CO reaction," *Appl. Catal., B*, **28**(1), 13~28(2000).
9. Iwamoto, M., Yahiro, H., Mine, Y., Furukawa, H., and Kagawa, S., "Reaction mechanism of catalytic decomposition of nitric oxide over copper ion-exchanged ZSM-5," *Shokubai*, **31**(6), 385~388(1989).
10. Nitadori, T., Ichiki, T., and Misono, M., "Catalytic properties of perovskite-type mixed oxides(ABO₃) consisting of rare earth and 3d transition metals. The roles of the A-and B-site ions," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 621~626(1988).