

디젤엔진 배기가스중 질소산화물 저감을 위한 금속 산화물 촉매를 이용한 실험적 연구

An Experimental Study on the Reduction of Nitric Oxides from the Diesel Engine Exhaust Gas with Metal Supported Oxides Catalysts

채 재 우*, 황 재 원**, 정 지 용**, 한 정 희**, 황 화 자**, 김 석**, Mikholap Eduard**
Jaecou Chae, Jaewon Hwang, Jeeyong Jung, Junghee Han, Hwaja Hwang, Seok Kim, Mikholap Eduard

ABSTRACT

In this paper, a number of supported metal oxides and perovskite type catalysts were investigated for the NOx reduction from the diesel engine exhaust gas. All catalysts were made into pellets type with diameter of 3-4 mm alumina(Al_2O_3) as a supporter. These samples were tested by real diesel exhaust gas which contains CO, hydrocarbons and soot in the temperature range of 150~550°C with the 3300h⁻¹ space velocity (SV). Among the results, several promising catalysts showed NOx conversion above 50% in the temperature range of 150-350°C. From these results supported metal oxides catalysts and perovskite type could be recommended for the practical application to the automobile exhaust treatments.

주요기술용어 : Nitrogen oxide(질소산화물), Supported metal oxide catalyst (금속산화물촉매), Space velocity(공간속도), Perovskite type catalyst(페로프스카이트형촉매)

1. 서 론

최근 전 세계적으로 환경오염에 대한 관심이 지극히 고조되고 있으며, 특히 세계환경시장의 규모는 1996년 기준 2000억 달러에서 2000년에는 3000억 달러에 이를 전망이다. 이에 첨단환경 기술을 가진 나라는 자국의 오염을 제거하여 청

정하고 쾌적한 삶을 영위할 수 있을 뿐만 아니라 외국에 이 기술을 수출하여 막대한 외화를 벌 수 있게 되었다. 현재 선진국들이 자국내로 출입하는 차량에 대해서 후처리 시스템의 부착을 의무화하고 있으며, 따라서 중진국들이나 개발도상국들이 선진국에 수출하기 위해서는 DeNOx 시스템을 그대로 수입하여 부착할 수밖에 없는 실정이다. 디젤엔진의 배기가스 중 NOx를 저감하는 방법은 저질소 연료를 이용, 연소장치 및 연소방법의 개선, 그리고 후처리 시스템의 이용 등이 있다. 전자의 두 기술들은 배기가스 저감에 있어 한계가 있으며, 현재는 후처리 시스템만이 강화되

* 회원, 인하대학교 기계공학과

** 회원, 인하대학교 대학원

고 있는 규제를 만족시킬 정도의 기술수준에 이르고 있다. 배기가스 후처리 시스템에는 선택적 촉매환원법 (SCR ; selective catalytic reduction)이 많이 이용되는데 그 중에서도 NH₃를 환원제로 사용하는 방법이 대표적으로 적용되고 있으나, NO_x량에 비례하여 NH₃나 Urea를 환원제로 주입하는 이 방법은 NH₃ 등이 슬립(slip)될 경우 이차오염이 유발될 수 있고, 특히 배기가스 중 황화합물이 많을 경우 암모늄염의 생성으로 촉매의 비활성화가 촉진되고, NH₃가 계속 공급되어야 하므로 폭발의 위험성도 있다.¹⁾ 이에 본 연구에서는 디젤엔진과 같은 회박연소 조건하에서 질소산화물을 환원시키기 위하여 환원제로 디젤엔진에서 배출되는 CO, HC 및 soot를 환원제로 이용하고자 하였으며 촉매의 종류와 온도에 따른 질소산화물의 제거효율을 실제엔진의 배기가스를 이용하여 측정하고자 하였다. 질소산화물을 저감하기 위해서 환원제를 사용하는 방법은 국외는 물론 국내에서도 여러 가지로 연구되고 있다. Iwasawa등은 Cu-ZSM5 촉매상에서 NO의 저감을 연구하였으며²⁾ Masuda등은 디젤 엔진에서와 NO 저감을 은촉매하에서 탄화수소를 환원제로 하여 연구하였다.³⁾ Parulescu등은 촉매를 이용한 환원법을 암모니아의 첨가법, CO 및 HC와의 선택적 환원법 및 첨가제가 없는 경우로 나누고 다시 이를 금속산화물형, zeolite, Perovskite형 촉매로 나누어 각각에 대해서 효과적인 촉매환원법과 그 반응메커니즘에 대해 소개하였다.⁴⁾ T.Curtin등은 ZSM5에 Cu를 이온 교환할 때 제조법에 따라 NO의 제거율이 차이가 있음을 보여주었다.⁵⁾ R.Burch는 Pt/Al₂O₃를 사용하여 NO를 저감하려는 시도를 하였으며, 두 가지의 반응경로에 대하여 설명하였다. 먼저 Pt에 의해 NO가 저감이 되는 경우에는 저온에서도 반응이 우수함을 보였고, Al₂O₃에 의해 NO가 제거되는 경우는 반응온도가 올라가야 하며 이때 특히 황에 대한 피독현상이 두드러지게 나타났다고 보고하였다.⁶⁾ Junko Mitome는 Pd/TiO₂ 촉매하에 La, Ce, Gd, Yb등을 조촉매

로 사용할 경우 각각을 사용할 때보다 NO의 제거효율이 우수해짐을 보여주었고 특히 수분과 황이 존재할 경우도 그 성능이 저하되지 않았음을 보여주었다.⁷⁾ Yasutake는 La/K/Cu/V = 9/1/7/3의 조성을 가진 Perovskite형 촉매를 사용하여 디젤엔진의 NO_x와 Soot의 동시제거가 가능하다고 보고하였다.⁸⁾ 그러나 HC가 환원제이고 zeolite계열촉매들이 활성이 우수할지라도 이들 촉매의 경우 수분 존재 하에서는 급격한 활성 저하로 인하여 상업화가 힘든 상황이며, 특히 디젤 배기가스 중에는 산소의 농도가 10% 이상으로 NO를 환원시키는데 큰 문제점이 되고 있는 실정이다. Hamada는 알루미늄 촉매상에서 메탄올을 환원제로 하여 NO_x를 제거하면서 SO₂에 대한 영향을 연구하였다.⁹⁾ 그 결과, 배기가스중의 SO₂가 촉매 상에서 산화되어 SO₃를 형성하면서 Al₂(SO₄)₃와 같은 알루미늄염(aluminum sulfate)이 형성되어 이것이 촉매기공(pore mouth)을 막아서 촉매가 비활성화 된다고 보고하였다. 이는 Douglas와 그의 동료들도 비슷한 경향의 논문을 발표하였다.¹⁰⁾ 본 연구의 목적은 위의 연구동향을 바탕으로 실제 디젤엔진에서 배출되는 가스를 환원제로 이용하고 촉매의 종류와 온도에 따른 질소산화물의 효율을 측정하는데 있으며 각각의 촉매 성분과 로딩량에 따라 질소산화물 저감 변화를 고찰하고자 한다.

2. 촉매의 종류와 특성

2.1 Zeolites 및 전이금속 zeolites¹¹⁾

전이금속을 주촉매로 하고 지지체를 zeolite로 사용하는 촉매의 연구는 zeolite의 우수한 비표면적으로 인하여 질소산화물의 제거에 있어 가장 활발히 연구되고 있다. 지금까지의 연구에서 zeolite의 종류 특히 ZSM5에 대해서는 긍정적인 결과도 나와있는 상태이며 특히 Cu/ZSM5의 경우에는 그 중에서 가장 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 zeolite의 경우에는 배기가스의 수분이나 황의 존재시 소결현상이나 피독 등의 문제

가 있어 이를 방지하는 조촉매의 개발이 시급하다고 할 수 있다.

2.2 금속산화물 촉매¹²⁾

최근에는 금속산화물의 촉매도 많이 연구되고 있으며, 문헌에 의하면 Vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, silver 등이 주로 사용되고 있으며, silica, alumina 또는 titania 위에 코팅된 촉매는 성능이 좋은 것으로 알려져 있다. 금속산화물 촉매의 경우에는 perovskite형의 촉매가 소개되면서부터 고온에서의 소결방지를 위한 조촉매 및 내피독성이 우수한 물질들이 소개되면서 현재 연구가 가장 활발히 진행되고 있다.

2.3 귀금속 촉매

귀금속을 이용한 촉매는 CO와 HC가 공존하는 상태에서 NO를 줄이는 과정과 유사하며 낮은 온도에서도 높은 선택성에 의해 우수한 전환율을 유지할 수 있어 선호되고 있다. 특히 이 경우에는 황에 대한 선택성을 증가시키기 때문에 조촉매의 개발이 필수적이라 하겠다. 가솔린엔진의 경우 소량의 팔라듐(Pd)을 첨가하여 내피독성을 증가시키는 연구가 있으나 촉매제조시 백금과 팔라듐 사이에서의 합금현상이 발생하여 제조시 주의해야 한다. 이외에도 바나듐(V)이 내 피독성이 우수한 것으로 알려지면서 이에 대한 연구도 활발히 진행되고 있으며 외국회사의 경우에는 이미 촉매에 적용이 되고 있다.

3. 실험방법

디젤엔진으로부터 발생하는 배기가스 중의 CO나 HC를 환원제로 이용하여 질소산화물을 줄이기 위한 촉매 연구는 주촉매 뿐 아니라 지지체에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 지지체를 직경 3~4mm의 알루미늄을 사용하고 주촉매를 금속산화물과 perovskite형 두 가지로 크게 나누어 직접분사식 단기통 디젤엔진

의 배기가스를 이용하여 각각의 경우에 대해 질소산화물의 제거효율을 파악하였다.

3.1 촉매제조

본 연구에 사용된 촉매는 pellet 형태로서 Cu, Co, Mn, La, Ag, V 및 Ni를 사용하였으며 적당한 비율의 전구물질을 선택하여 제조하였다. 지지체는 비표면적이 우수한 γ -Al₂O₃을 사용하였고 임의의 온도에서 건조 및 소결과정을 통해 제조되었다. 산화 바나듐을 포함한 촉매는 2단계로 제조되었으며 적당량의 V₂O₅를 암모늄 수용액을 이용해 알루미늄에 주입시켜 제조하였다.

Table 1은 본 연구에서 실험을 위해 제조된 촉매에 대해서 성분을 나타내었다. 또한 비 표면적의 계산은 standard nitrogen isotherm 방법(BET method)을 사용하였다.

Table 1 List of catalyst samples for NOx removing from the diesel exhaust gas

No	Catalyst	BET	NOx conversion	
			Temp. (°C)	Convers. (%)
1	LaCuMn(1)		300	73
2	LaCuMn(2)	140	350	60
3	Cu		350	49
4	LaCoCuAg		300	71
5	Co	126	425	42
6	LaKCoV		450	17
7	LaCoV	116	450	13
8	LaCoMnV		450	21
9	LaCu		400	65
10	LaCuV		350	56
11	LaKCuv		400	27
12	MnCuNi	51	300	60

3.2 장치구성

Fig.1은 실험장치의 개략도를 나타내었다. 실험장치는 엔진과 촉매반응기 및 가스분석기로 구성되었으며, 단기통 직접분사식 디젤엔진을 사용

하여 촉매사용에 따른 배기가스를 분석하였다. 시험에 사용된 엔진사양은 Table 2에 나타내었다. 실험시 30분 정도 엔진 예열과정을 거친 후 실험하였다. 촉매반응기는 2개의 전열장치를 이용하여 150~550℃범위내에서 반응기내에 유입되도록 하였고, 반응기의 입/출구, 가스 및 촉매의 온도를 각각의 지점에서 열전대를 이용하여 측정하였다. NOx 분석은 Teledyne사의 Model 911을 사용하였다.

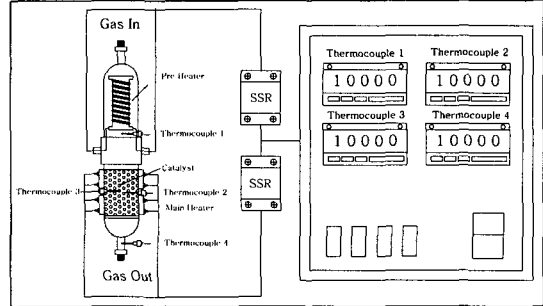


Fig.2 Schematic diagram of catalytic reactor

Table 2 Specification of test engine

Engine Type	DI Diesel Engine
Bore stroke (mm×mm)	95×95
Compression ratio	18
Displacement (cc)	638
No. of Cylinder	1
Rated power output (PS/rpm)	10/2200
Injector	4*0.28mm
Idle speed (rpm)	750±50

4. 실험 결과

본 실험에서는 DeNOx촉매성능을 파악하기 위해 실제 디젤엔진에서 배출되는 배기가스를 환원제로 이용하여 질소산화물의 저감효율에 대해 실험을 하였으며 외부에서 환원제를 첨가하지 않은 상태에서 실험을 수행하였다. 실제 배기가스에서는 환원제로 사용할 수 있는 배기가스가 CO나 HC가 있으며 문헌에 의하면 CO보다는 HC가 선택성이 우수하다고 알려져 있다. 그러나, 가스내에 이러한 물질들이 서로 공존해 있는 상태이고 디젤엔진에서의 탄화수소는 가솔린과는 달리 탄소의 결합수가 많은 것이 특징이다.

Fig.3은 금속산화물중에 CuMnNi/Al₂O₃를 사용하여 온도별로 질소산화물의 제거효율을 측정 한 것으로 각 온도에서 10분간 유지한 상태에서 측정 한 것이다. 그림에서 보면 엔진의 부하가 낮을수록 엔진에서 배출되는 질소산화물의 양이 적어 제거효율이 우수하였고 촉매 활성화 온도 이하의 저온에서 제거효율이 우수한 이유는 촉매가 확산작용에 비해 흡착이 지배적으로 일어났기 때문이다. Fig.4의 경우는 Cu/Al₂O₃촉매를 사용한 경우이며, 이 경우에도 엔진의 부하가 낮은 경우 촉매 활성이 우수하였다. 또한 저온에서 활성이 우수한 이유는 Fig.3의 결과와 같이 마찬가지로 저온에서 촉매 확산보다는 흡착율이 더 우세적으로 나타났기 때문이다. Fig.5의 경우는 Co/Al₂O₃를 사용한 경우인데 이 경우에는 위의 결과와는 달리 고온으로 갈수록 촉매활성이 우수하게

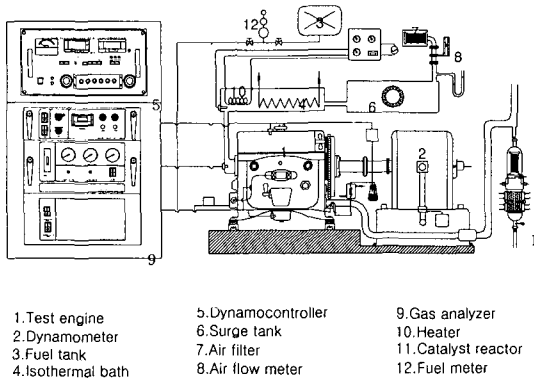


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

나타났으며 이러한 경향은 aging test의 결과와 비슷하게 나타났다. 이로서 Co/Al₂O₃를 사용한 경우에 있어서는 촉매활성 site에서는 비록 저온이라 해도 흡착에 비해 확산이 우수적임을 알 수 있었다. Fig.6은 엔진의 회전수 1500rpm, 엔진의 부하를 2kg · m로 고정한 상태에서 실험을 하여 배기가스 배출수준이 안정화 될 때까지 기다린 다음 측정된 결과이다. 실험에서는 촉매의 온도를 최고 550℃부터 50℃씩 낮추어 가면서 실험하였으며 금속산화물중 Cu, Co 및 CuMnNi 세 가지를 이용하여 실험한 것이다. 그림에서 CuMnNi의 경우가 촉매활성도 우수하였을 뿐만 아니라 저온에서도 상당한 제거효율을 보여주었다. Co와 Cu의 경우에는 Cu가 다소 촉매활성면에서는 우수하였으나 질소산화물의 제거효율이 비교적 빨리 안정화되는 것으로 보아 촉매의 흡착과 확산에 있어서는 Co가 우수함을 보여주었다. Fig.7은 perovskite 형식의 촉매를 사용한 것이며, A site에는 La를 B site에는 Cu와 V를 치환한 촉매에 대한 실험이다. 실험조건은 Fig. 3~5와 동일하게 하였다. 그림에서 보면 Fig. 3~5와는 달리 엔진의 부하가 낮을수록 촉매온도가 높을수록 활성이 우수하였다. 즉, 촉매가 흡착과 확산이 모두 원활하게 이루어진 결과라고 볼 수 있다. Fig.8에서는 여러 가지 형식의 perovskite형 촉매를 Fig.6의 조건에 따라 실험한 결과이다. 그림에서 보면 LaCuMn의 경우가 촉매활성이 우수한 것으로 나타났으며 특히 각 물질의 성분비에 따라 저온에서의 촉매활성이 우수해지는 것을 확인할 수 있었다. Fig.9는 Cu-based perovskite형 촉매에 대한 결과를 나타낸 것이다. B site에 Ag를 치환한 경우가 저온에서 활성이 우수함을 알 수 있었으며 LaCu와 같이 각 site에 하나의 원소만 치환한 경우에는 금속산화물 하나만 사용할 경우보다 활성은 우수하였으나 흡착과 확산이 원활하지 못함을 알 수 있었다. 또한 물질확산을 원활하게 하는 K를 A site에 치환한 경우에는 오히려 활성화를 떨어뜨리는 결과를 보여주었다. 그 이유는 본 연구에서

와 같이 pellet 형식을 사용하는 경우는 지지체 내부에 수많은 기공(pore)들이 있는데 이 기공들 사이로 제조시 clogging현상에 기인한 것으로 사료된다. Fig.10의 (a),(b)는 Cu/Al₂O₃를 사용 전과 10시간의 사용 후에 각각 SEM 분석을 통하여 측정된 것이다. 위의 사진을 살펴보면 촉매 사용 후에 비표면적이 작아졌음을 확인할 수 있었으며 성분 분석에서도 어느 정도의 황 성분이 피독됨을 알 수 있었다. 실험전 후의 촉매의 성분을 Table 3에 나타내었다.

Table 3 Atomic contents at fresh and aged condition

	Fresh	Aged
Al (Atom %)	93.33	90.40
Si	0.24	1.09
S	0	1.74
Cu	6.43	6.76

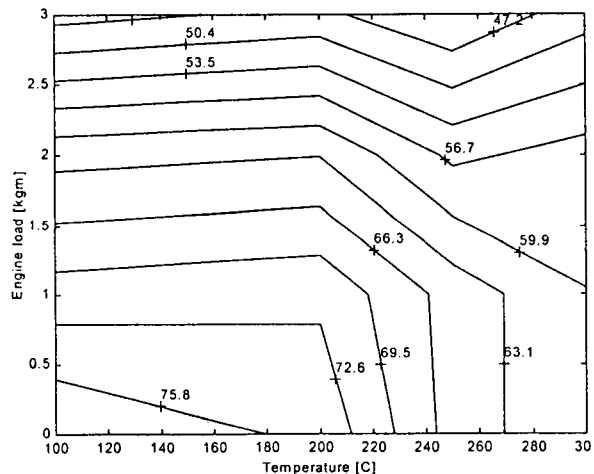


Fig.3 NO removal efficiency according to the temperature and engine load during 10 min (CuMnNi/Al₂O₃)

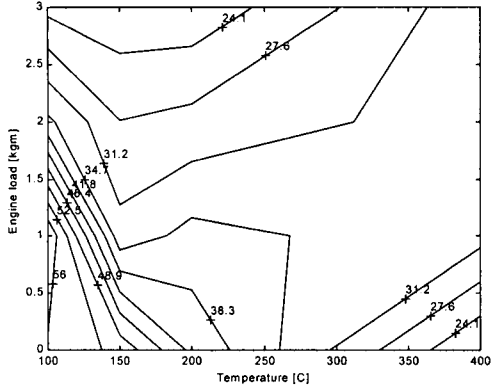


Fig.4 NO removal efficiency according to the temperature and engine load during 10 min (Cu/Al₂O₃)

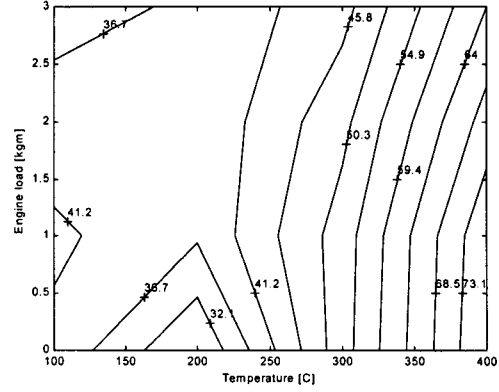


Fig.7 NO removal efficiency according to the temperature and engine load during 10 min (LaCuV/Al₂O₃)

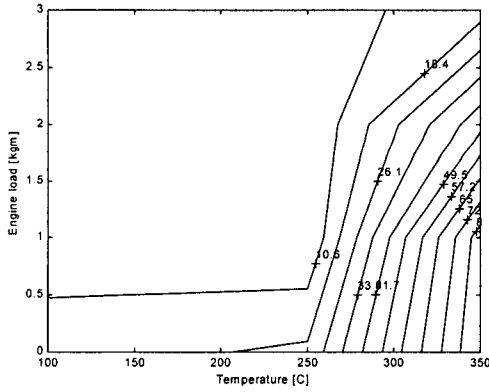


Fig.5 NO removal efficiency according to the temperature and engine load during 10 min (Co/Al₂O₃)

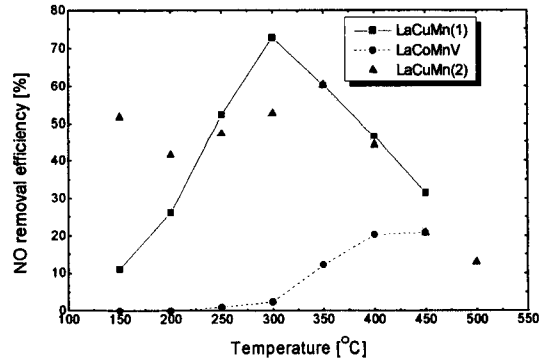


Fig.8 Aged test for perovskite type catalysts (1)

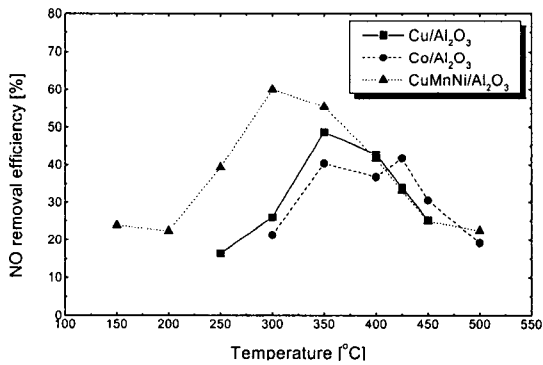


Fig.6 Aged test for metal oxide catalysts

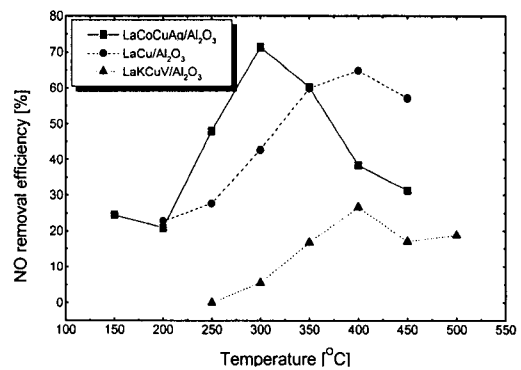
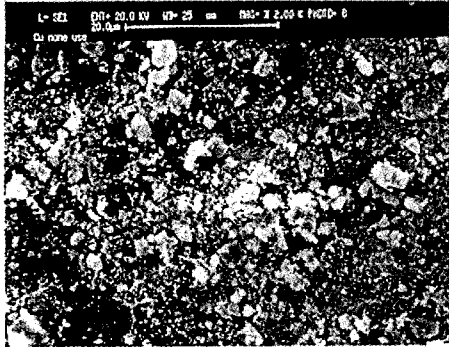
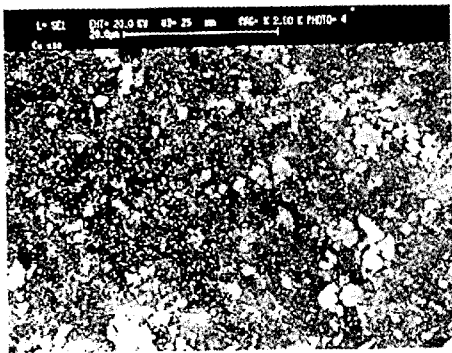


Fig.9 Aged test for perovskite type catalysts (2)



(a)



(b)

Fig.10 Microscopic photograph (a) Fresh Cu/Al₂O₃
(b) Aged Cu/Al₂O₃

5. 결론

본 연구는 희박연소를 하는 디젤엔진으로부터 발생하는 배기가스 중의 CO나 HC를 환원제로 이용하여 DeNO_x촉매의 성능을 파악하는 실험으로서 단기동 직접분사식 디젤엔진에서 배출되는 배기가스를 일부 bypass시켜 공간속도 3300h⁻¹에서 실험하였으며 금속산화물형 촉매와 perovskite형 촉매를 사용하여 온도와 엔진의 부하 및 시간에 따라 질소산화물의 제거효율을 측정하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 디젤엔진의 환원제의 첨가 없이 배기가스를 일부 bypass시켜 DeNO_x촉매 실험을 금속산화물과 perovskite형 촉매 두 가지로 사용하 결과 촉매의 종류에 따라 다소 차이는 있었지만 비교적 우수한 촉매활성을 보였다.
- 2) 금속산화물과 perovskite형 촉매를 실험한 결과 금속산화물의 경우보다 perovskite형 촉매가 활성도도 우수하였으며 특히 저온에서의 활성이 우수하였다.
- 3) 금속산화물의 경우 Cu나 Co를 단독으로 사용할 경우보다 CuMnNi와 같이 혼합하여 사용한 경우 성능이 우수하였으며 저온활성 성능이 향상되었다. 특히 Cu의 경우 Co보다 활성도 면에서 다소 우수하였으나 흡착과 확산 속도면에서는 Co가 우수함을 보여주었다.
- 4) Perovskite형 촉매의 경우에는 금속산화물의 경우보다는 활성도도 전체적으로 뛰어났으며 저온에서도 우수한 활성을 보여주었다. 이 경우 적절한 로딩량의 변화는 저온에서의 활성도도 향상시킬 수 있음을 보여주었다. Perovskite형 촉매의 조촉매로 사용되어지는 바나듐(V)이나 칼륨(K)의 경우는 일반적으로 nitrate법을 사용하지 않기 때문에 촉매제조시 기공을 덮는 일이 없도록 주의해서 제조를 해야한다.
- 5) 디젤엔진에서 배출되는 배기가스 중 질소산화물의 저감을 위한 DeNO_x촉매는 엔진의 부가적인 첨가제가 없이 사용할 경우에 촉매의 종류에 따라 효율은 차이가 있었지만 전반적으로 우수한 제거효율을 보여주었다. 특히 perovskite형 촉매의 경우에는 활성도도 우수하였으며 그 중에서 LaCuMn과 LaCuV의 경우는 저온에서도 우수한 활성을 보여줌으로써 실제 엔진 적용이 가능함을 확인하였다.

후 기

본 연구는 (주)일진전기와 산학협동으로 수행된 결과의 일부분으로 연구를 지원해 주신 관계

자들에게 감사 드립니다. 또한, 본 연구는 본 대학원 박사 후 과정인 Mikholap Eduard와의 공동 연구 결과로서 연구를 지원해주신 관계자들에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- 1) M. D. Amirids, I.E. Wachs, G. Deo, "Reactivity of V2O5 catalyst for SCR of NO by NH3" J.of Catalyst. Vol.161, No.1, pp.247-253, 1996.
- 2) Y. Iwasawa and R. H. H. Smite, "Reaction mechanism for the reduction of NO by hydrocarbons on Cu-ZSM5 and related catalyst" Applied catalyst B. 6 L, pp.201-207, 1995.
- 3) K. Masuda, K. Tsujimura, "Silver-promoted catalyst for removal of nitrogen oxides from emission of diesel engine" Applied catalyst B. 8, pp.33-40, 1996.
- 4) V. I. Parvulescu et al., "Catalytic removal of NO" Catalysis today 46, pp.233-316, 1998.
- 5) T. Curtin, P. Grange, "The effect of pretreatments on different copper exchanged ZSM5 for decomposition of NO" Catalysis today 36, pp.57-64, 1997.
- 6) R. Burch, J. A. Sullivan, "Mechanistic consideration for the reduction of NOx over Pt/Al2O3 and Al2O3 catalyst under lean burn conditions" Catalysis today 42, pp.12-23, 1998.
- 7) J. Mitome, "Role of lanthanide elements on the catalytic behavior of supported Pd catalyst in the reduction of NO with methane" catalysis today 53, pp.597-606, 1999.
- 8) Y. Teraoka, "Identification of active crystalline phase in La-K-Cu-V mixed oxide for the simultaneous removal of nitrogen oxides and diesel soot" Bulletin chemistry Society of Japan 72, pp.133-137, 1999.
- 9) H. Hamada, T. Ito, Y. Kintaichi, "Reduction of NOx in Diesel exhaust with methanol over alumina catalyst" Applied catalyst B 6(2), pp.169-183, 1995.
- 10) D. J. Bell, R. G. Stack, "Catalyst consideration for diesel converters" SAE 902110 1-11, 1990.
- 11) M. Misono, Y. Hirao and C. Yokoyama, "Reduction of nitrogen oxides with hydrocarbons catalyzed by bifunctional catalysts" Catalyst today, Vol.38 pp.157-162, 1997.
- 12) S. G. Master and D. Chadwick, "Selective catalytic reduction of Nitric oxide from stationary diesel sources by methanol over promoted alumina catalyst" Catal. today, Vol.42, pp.137-143, 1998.