

<학술논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-B.2015.39.11.843>

ISSN 1226-4881(Print)
2288-5324(Online)

Solid SCR용 암모니아 저장물질인 Magnesium Ammine Chloride의 합성방법 및 물질특성 연구

신종국* · 윤천석*† · 김홍석**

* 한남대학교 기계공학과, ** 한국기계연구원

A Study on Synthetic Method and Material Characteristics of Magnesium Ammine Chloride as Ammonia Transport Materials for Solid SCR

Jong Kook Shin*, Cheon Seog Yoon† and Hongsuk Kim**

* Dept. of Mechanical Engineering, Hannam Univ.,

** Engine Research Center, Korea Institute of Machinery & Materials

(Received February 15, 2015 ; Revised July 29, 2015 ; Accepted September 9, 2015)

Key Words: Solid SCR(고체상 선택적 환원촉매), Magnesium Ammine Chloride, XRD(X-Ray Diffraction), FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy), SDT(Simultaneous Thermogravimetric Analyzer and Differential Scanning Calorimeter)

초록: 질소산화물 저감에 사용하는 solid SCR용 고체상 암모늄 저장물질의 하나인 magnesium ammine chloride에 대한 실험실 규모에서의 제조방법과 제조한 물질의 분석연구를 수행하였다. 기저물질인 염화 마그네슘에 암모니아 가스를 흡착하기 위한 실험조건의 도출을 위하여, Van't Hoff Plot으로 평형압 선도를 계산하였고, 간이반응기를 제작한 후, magnesium ammine chloride를 제조하였다. DA, IC, FT-IR, XRD, SDT 등으로 제조한 시료의 성분을 분석하였고, 제조한 시료에 수분이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 암모니아 가스 흡착률을 증대하기 위하여 수분 제거에 적절한 새로운 실험방법을 제안하였고, 제안한 방법을 적용한 결과, 암모니아 가스의 흡착률이 대략 100%에 도달하였다.

Abstract: Among various ammonium salts and metal ammine chlorides used as solid materials for the sources of ammonia with solid SCR for lean NO_x reduction, magnesium ammine chloride was taken up for study in this paper because of its ease of handling and safety. Lab-scale synthetic method of magnesium ammine chloride were studied for different durations, temperatures, and pressures with proper ammonia gas charged, as a respect of ammonia gas adsorption rate(%). To understand material characteristics for lab-made magnesium ammine chloride, DA, IC, FT-IR, XRD and SDT analyses were performed using the published data available in literature. From the analytical results, the water content in the lab-made magnesium ammine chloride can be determined. A new test procedure for water removal was proposed, by which the adsorption rate of lab-made sample was found to be approximately 100%.

1. 서 론

차량용 배출가스 규제가 자동차뿐만 아니라, 건설기계, 농기계 등 off-road 차량까지 포함됨에 따라, 희박연소 방식의 디젤엔진 내부에서 생성되어 배출되는 질소산화물(NO_x) 저감이 중요하다. 액체상태의 우레아(urea) 수용액을 고온의 배

출가스에 분사하면 열분해 되어 환원제인 암모니아 가스(NH₃)가 발생하고 SCR 촉매와 반응하여 질소와 물 또는 질소와 수소로 질소산화물을 환원시키는 기술인 액체 우레아 기반의 SCR(Selective Catalytic Reduction; 선택적 환원촉매)이 주로 사용된다.⁽¹⁾ 우레아 기반의 기술은 저감성능이 우수하여 현재 유럽과 미국 등을 중심으로 시장이 형성되고 있으나, 저온 배기가스 온도인 200 °C 이하에서는 암모니아 가스가 적절히 생성되지 못

† Corresponding Author, csyoon@hnu.kr

© 2015 The Korean Society of Mechanical Engineers

하여 분사시스템의 도징(dosing)장치와 촉매 표면에 고체물질이 적층되는 문제점을 유발한다. 또한 액체 상태이기 때문에 저장부피가 크고, 주위의 온도가 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서 빙결되는 문제도 수반한다.⁽²⁾ 그리고 차량의 다양한 배기조건 하에서 암모니아로 변환되는 불확실한 우레아 양으로 분사시스템을 제어하는 것은 상당히 어려운 문제이다. 이러한 단점을 해결하기 위한 대안의 하나로, 이 연구에서는 암모니아 가스를 직접 배기관에 공급할 수 있는 solid SCR용 고체상의 암모니아 저장물질에 관하여 탐구하였다.

Solid SCR에 관련된 선행 연구문헌 조사에 의하면, 독일의 FEV와 TENNECO 사는 암모늄 카바메이트(ammonium carbamate)의 연구를,⁽³⁾ 덴마크의 Amminex 사와 Navistar사는 금속아민(metal ammine)을 적용한 solid SCR을 성형하여 저장용기의 60% 이상 축소할 수 있는 카트리지 형태의 AdAmmine™ 기술을 개발하였다.⁽⁴⁾ Fulks 등⁽⁵⁾은 Solid SCR 시스템에 사용되는 고체 암모니아 저장물질인 암모늄 염(ammonium salt)과 금속아민의 화학반응을 검토하고 TGA(Thermo Gravimetric Analyzer)와 hot plate를 이용하여 분해율을 측정하였다. 또한 금속아민의 이론적 평형압 선도와 metal ammine chloride의 제조를 위하여 염화칼슘(calcium chloride), 염화마그네슘(magnesium chloride), 염화스트론튬(strontium chloride)의 기저물질에 암모니아 가스 충전 방법을 고찰하였지만, 대략적인 연구에 그쳐 온도 및 압력의 정보는 충분하지 않다. Elmø 등⁽⁶⁾은 염화마그네슘의 암모니아 흡착방법과 흡착된 magnesium ammine chloride의 온도와 압력에 따른 암모니아 발생량에 대한 연구를, Sørensen 등⁽⁷⁾은 간접적으로 수소를 저장할 수 있는 물질인 4개의 금속아민 계열에 대해 탈착성질 및 특성분석을 수행하였다. 또한, Jones 등⁽⁸⁾은 magnesium ammine halides의 구조와 탈착성질에 관하여 연구를, 김홍석 등⁽⁹⁾은 암모니아 가스 생성물질로 암모늄염(ammonium salts)을 사용하는 solid SCR 시스템의 디젤엔진 NOx 저감 장치 타당성 연구를 시도하였다. 이호열 등⁽¹⁰⁾은 solid SCR용 환원제인 암모니아 가스를 발생할 수 있는 고체우레아(solid urea), 암모늄 카보네이트(ammonium carbonate), 암모늄 카바메이트에 대하여 TGA와 DSC 결과로부터 chemical kinetic parameter인 activation energy와 frequency factor를 구하고, hot plate 실험결과와 비교하여 반응률을 연구하였다. 신종국 등⁽¹¹⁾은

solid SCR용으로 암모늄 카보네이트의 중간생성물인 재응고 물질의 분석연구를 수행하였고, 윤천석 등⁽¹²⁾은 고체상 암모늄 저장물질인 암모늄 카보네이트에 대한 물리화학적 연구를 발표하였다.

암모니아 저장물질인 금속아민은 염화칼슘, 염화스트론튬, 염화마그네슘 등에 암모니아를 흡착시켜 제조 가능하고, 암모니아를 흡착시킨 시료는 적절한 열원을 인가하면 고체 상태로 저장된 암모니아가 탈착되어 암모니아 가스가 발생된다. 이 연구는 고체상 암모니아 저장물질 중에서, 열분해 온도가 높아 안전하고 다루기 쉬운 magnesium ammine chloride를 선정하고, 순도 높은 magnesium ammine chloride를 제조하기 위하여 염화마그네슘에 암모니아 가스를 흡착시키는 기초적인 실험실 규모의 제조법을 고찰하였다. 또한 magnesium ammine chloride에 암모니아 가스 흡착률을 증대하기 위하여 기존의 선행연구⁽⁵⁻⁷⁾에서 제공되지 못한 온도와 압력에 관한 영향, 제조법 및 제조한 물질의 정량적 분석을 중심으로 탐구하였다. 적절한 암모니아 가스 흡착 및 탈착 실험조건을 도출하기 위하여 Van't Hoff Plot으로 평형압 선도를 계산하였고, 간이 반응기를 제작한 후 기저물질인 염화마그네슘에 암모니아 가스를 흡착하여 magnesium ammine chloride를 제조하였다. 제조한 시료에 대하여 DA(Density Analyzer), IC(Ion Chromatograph), FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XRD(X-Ray Diffraction), SDT(Simultaneous Thermogravimetric Analyzer and Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 성분을 분석하였다. 분석결과로부터 제조한 시료에 수분이 존재한다는 것을 알 수 있었고, 암모니아 가스 흡착률을 증대하기 위하여 수분 제거에 적절한 새로운 실험방법을 제안하였고, 단순 중량분석으로 암모니아 가스 흡착률이 대략 100%에 도달한다는 것을 확인하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 반응기 및 글로브 박스 실험장치

Fig. 1은 염화마그네슘에 암모니아 가스를 흡착시키기 위하여 제작한 반응기와 글로브 박스(glove box)의 개략도를 나타낸다. 염화마그네슘은 수분과 쉽게 결합되므로, 분말상태인 Sigma Aldrich사의 무수 염화마그네슘(MgCl₂ : anhydrous,

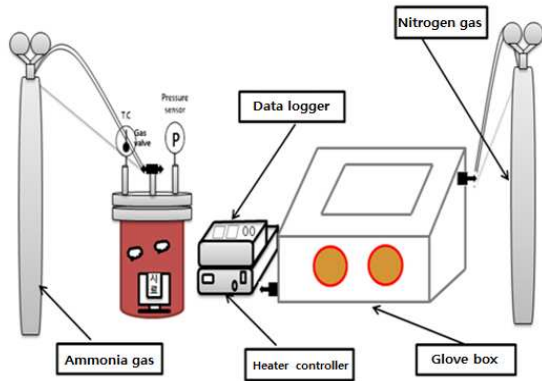


Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up for magnesium ammine chloride with adsorption and desorption of ammonia gas

98% trace metals basis)을 반응기에 주입하기 위하여, 글로브 박스(740 mm X 430 mm X 430 mm) 내에서 취급해야 한다. 글로브 박스 내부에 수분 제거를 위하여 질소가스(99.999 %)로 purge시키고, 습도를 확인할 수 있도록 습도계(1.0 % RH ~ 99 % RH)를 설치하였다. 반응기를 가열할 수 있는 히터(1 kW)와 히터 제어기, 암모니아가스(99.99%)와 반응기(1140 cc) 내부의 온도와 압력을 측정할 수 있는 열전대(k-type), 압력센서(Sensys, PHPC 0010B C), 데이터 획득 장치(DAQ GL-800)로 구성된다.

2.2 실험방법

실험장치로 제작된 Fig. 1의 글로브 박스 내에 반응기를 넣어 질소가스로 purge 하며, 습도계로 습도를 측정하여 글로브 박스와 반응기 내에 포함된 수분을 제거한다. 수분이 완전 제거된 후, 글로브 박스 내에 위치한 저울에서 반응기에 투입할 염화마그네슘의 무게를 측정하고, 측정된 시료를 반응기 내부에 넣어 완전 밀폐시킨다. 밀폐시킨 반응기를 글로브 박스에서 꺼내어 3방밸브(three way valve)의 한 곳에 유연한 테플론 관(flexible teflon tube)을 이용하여 암모니아 가스 봄베이를 연결한다. 반응기 외부를 감싸고 있는 히터 자켓(jacket)과 연결된 히터제어기를 이용해 온도를 조절하며, 암모니아 가스 봄베이에 연결된 레귤레이터(regulator)를 이용하여 압력을 제어한다.

2.3 물질특성 분석기기

염화마그네슘에 암모니아 가스를 흡착시켜 제

Table 1 Analytical instruments for characterization study of magnesium ammine chloride

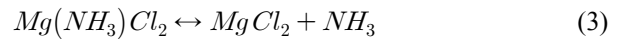
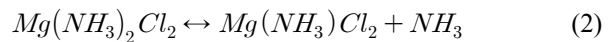
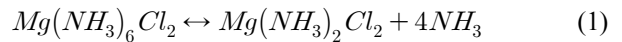
Analytical instruments	Model	Accuracy range
DA	Accupyc 130 pycnometer	20% R.H.
IC	833 Basic IC plus	Velocity of flow : 0.9 mL/min
FT-IR	JASCO FT-IR 4100	Range : 500 ~ 4000 cm-1
XRD	D8 Advance	Range : 10° ~ 90° Step size : 0.02°
SDT	SDT Q600	RT ~ 300° 1°C/min

조한 magnesium ammine chloride 시료의 물질특성을 분석하기 위하여, 이 연구에서 사용한 분석기기는 DA, IC, FT-IR, XRD, SDT로, 모델명과 정확도 등을 Table 1에 정리하여 나타내었다.

3. Magnesium Ammine Chloride 화학 이론

3.1 Magnesium Ammine Chloride 화학 반응

대부분의 금속아민은 암모니아 분자가 결합된 배위 site에 의존하는 단계적인 방식으로 암모니아를 배출한다. 열을 가함에 따라 magnesium ammine chloride(Mg(NH₃)₆Cl₂)의 적도위치(equatorial site)에 부착된 4개의 암모니아 분자가 먼저 배출되며, 정점위치(apical site)에 결합된 마지막 2개의 암모니아 분자가 점차적으로 1개씩 추가로 배출된다. 다음의 식 (1)~(3)은 Mg(NH₃)₆Cl₂의 탈착 화학식을 정리한 것이다.⁽¹³⁾



3.2 Magnesium Ammine Chloride 평형압력 계산 및 Van't Hoff Plot

재료의 열역학적 물성에 근거한 Van't Hoff plot 으로부터 암모니아 가스의 평형증기압을 계산할 수 있는 식 (4)와 (5)는 다음과 같다.

$$\ln P_{NB} = \frac{-\Delta H_{f,i}}{RT} + \frac{\Delta S_{f,i}}{R} \quad (4)$$

$$P_{NB(T)} = \exp\left(\frac{-\Delta H_{f,i}}{RT} + \frac{\Delta S_{f,i}}{R}\right) \quad (5)$$

여기서, i 는 지정된 흡착반응과 탈착반응, R 은 일반 기체 상수(specific gas constant), $\Delta H_{f,i}$ 는 탈착 엔탈피(desorption enthalpy), $\Delta S_{f,i}$ 는 탈착 엔트로피(desorption entropy)를 각각 나타낸다. Table 2는 $Mg(NH_3)_6Cl_2$ 의 탈착엔탈피와 탈착엔트로피 값을 정리한 것이다.⁽¹³⁾ 재료의 열역학 물성값을 알면, 식 (5)로부터 온도변화에 대한 암모니아 가스의 평형증기압을 계산하여, Fig. 2와 같이 나타낼 수 있다. 반응 단계에 따른 흡착엔탈피 값과 탈착엔트로피 값에 대하여 각각의 조합에 따른 계산 결과를 그래프에 표시하였다. No. 1-4, No. 5, No. 6은 magnesium ammine chloride가 암모니아 분자를 배출하는 순서를 표시한 것으로, 탈착 화학식 (1), (2), (3)과 각각 연계된다. 각 곡선의 좌측은 암모니아 흡착영역, 우측은 암모니아 탈착영역이다.

Table 2 Desorption enthalpies and entropies for $Mg(NH_3)_6Cl_2$ material along with vapor pressures of its material at 25 °C⁽¹³⁾

	NH ₃ Pressure at 25 °C	Desorption enthalpy	Desorption entropy
	kgf/cm ²	kJ/mol	kJ/(mol·K)
Mg(NH ₃) ₆ Cl ₂	0.0017		
No. 1-4		55.7	0.23
No. 5		74.9	0.23
No. 6		87	0.23

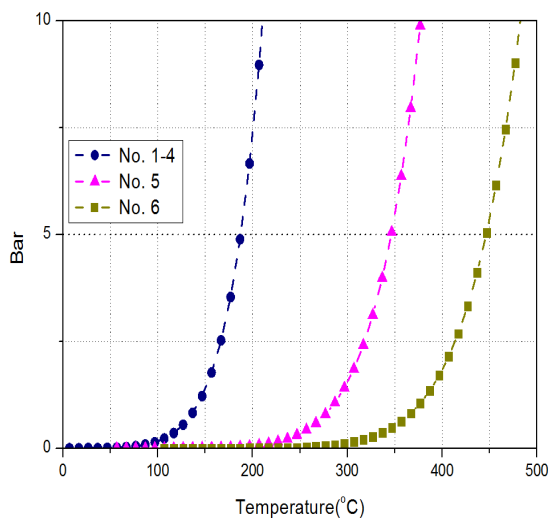


Fig. 2 Equilibrium vapor pressure of NH₃ from charged $MgCl_2$

4. 결과 및 고찰

4.1 염화마그네슘과 암모니아 가스 흡착 실험

Fig. 3은 magnesium ammine chloride 포화압 선도에 암모니아 가스 흡착실험 조건을 표기한 것이며, 기저물질인 염화마그네슘에 암모니아 가스를 3일에 걸쳐 흡착과 탈착을 반복한 실험 protocol을 Table 3에 나타내었다. 여기서 Fig. 3의 1~8은 Table 3의 1~8의 실험조건과 연관된 값들이다. 1은 암모니아 가스 흡착실험을 시작한 실험실 온도(15°C)와 대기압(1 bar)이며, heater로 가열하여 약 1시간 동안 온도를 유지하였다.(2:

Table 3 Test protocol for reactor temperature and pressure with M-1 $MgCl_2+NH_3$

M-1 $MgCl_2 + NH_3$			
Condition	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Time (h)
1	15	1.013	0
2	280	4.984	0.4
3	105	5.121	0.9
4	6	5.211	1st - soaking
5	275	11.05	0.67
6	6.5	5.233	2nd- soaking
7	220	12.5	0.67
8	6.6	5.3	3th - soaking end

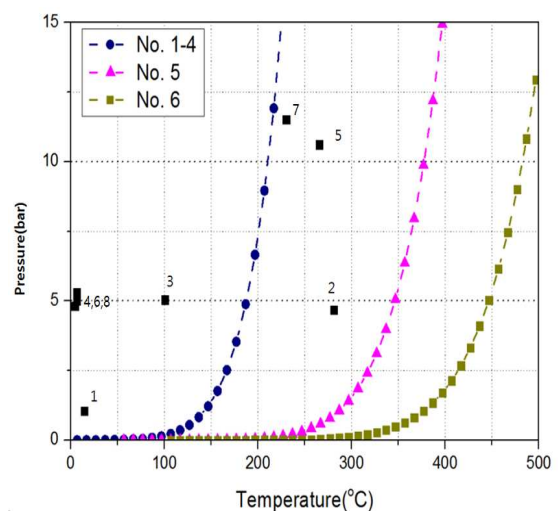


Fig. 3 Test conditions for equilibrium vapor pressure curve of NH₃ from M-1 $MgCl_2+NH_3$

280℃, 약 5 bar). 그 후, heater를 off하면 cool down되어(3: 105℃, 약 5.1 bar) 1일차의 실험 최종조건(4)인 6℃, 약 5.2 bar에 도달한다. 2일차(5: 275℃, 약 11 bar, 6: 6.5℃, 약 5.2 bar)와 3일차 조건(7: 220℃, 약 12.5 bar, 8: 6.6℃, 5.3 bar)도 1일차 조건과 유사하게 heater를 on/off하여 온도와 압력을 모니터링하며 실험을 수행한 조건들이다. 이 실험에서 제조한 magnesium ammine chloride를 M-1 MgCl₂+NH₃라고 부르기로 한다.

4.2 단순 중량 분석에 의한 암모니아 흡착량 및 흡착률 계산식

Table 4는 제조한 M-1 MgCl₂+NH₃시료의 단순 중량 분석을 위하여, 반응기와 시료의 무게를 측정하여, 암모니아 가스 흡착량과 흡착률을 계산한 것이다. m0는 반응기의 무게를, m1는 염화마그네슘 (magnesium chloride) 시료의 초기 무게를, m2는 m0와 m1의 합을, m3는 흡착된 암모니아 가스 무게와 m2의 합을 각각 나타낸다. Δm은 염화마그네슘에 흡착된 암모니아 가스의 흡착량 (adsorption weight)으로, m3와 m2의 차이로 표현

Table 4 Simple calculations of ammonia adsorption weight and adsorption rate for M-1 MgCl₂+NH₃

M-1 MgCl ₂ + NH ₃			
		Weight(g)	Remarks
m0	Reactor	5956.56	
m1	Initial sample	45.49	
m2(=m0+m1)	Reactor + Initial sample	6002.05	
m3	Reactor + Initial sample + Adsorption capacity	6051.41	1 day
		6058.91	2 day
		6061.61	3 day
Δm(=m3-m2)	Adsorption capacity	49.36	1 day
		53.56	2 day
		59.56	3 day
Material	Test time	Adsorption rate(%)	Remarks
M-1 MgCl ₂ +NH ₃	3 day	63	1 day
		65.9	2 day
		67	3 day

되며, 흡착률(adsorption rate, %)은 다음과 같은 식으로 정의할 수 있다.

$$adsorption\ rate(\%) = \frac{m_{Mg(NH_3)_6Cl_2}}{M_{Mg(NH_3)_6Cl_2}} \quad (6)$$

여기서 $M_{Mg(NH_3)_6Cl_2}$ 는 염화마그네슘에 암모니아 가스가 100% 흡착된 magnesium ammine chloride (Mg(NH₃)₆Cl₂)의 이론적 시료 중량을, $m_{Mg(NH_3)_6Cl_2}$ 는 이 연구를 통해 제조한 magnesium ammine chloride의 중량을 각각 나타내며, 그 비율이 흡착률이 된다. 3일에 걸친 흡착 및 탈착 실험결과에 의하면, M-1 MgCl₂+NH₃ 흡착률은 1일차(63%), 2일차(65.9%), 3일차(67%)의 순으로 약간씩 증가하지만, 1일차 이후로는 큰 변동이 없는 것으로 보인다.

4.3 제조한 Magnesium Ammine Chloride의 물질 특성 분석

염화마그네슘에 암모니아 가스를 흡착시켜 제조한 magnesium ammine chloride 시료의 물질특성을 고찰하기 위하여 DA, IC, FT-IR, XRD, SDT로 분석하였다.

Table 5는 4.1절에서 제조한 magnesium ammine chloride(M-1 MgCl₂+NH₃)의 DA결과로, 분석온도 24.6℃, 상대습도(R.H.) 20%의 분위기로 분석하였다. 분석결과 제조한 M-1 MgCl₂+NH₃의 평균밀도는 1.58 g/cm³으로, 참고문헌⁽⁵⁾과 비교하면 약 0.3 g/cm³의 차이가 존재한다. 제조한 시료는 파우더 형태의 평균부피(average volume)가 0.0861 L이며, 참고문헌은 컴팩트한 고체의 밀도임으로, magnesium ammine chloride가 잘 제조됨을 알 수 있다.

Table 5 Measured density for M-1 MgCl₂+NH₃

Materials for experiments	Run	Density (g/cm ³)	Average density (g/cm ³)	Average Volume(L)	Reference (g/cm ³)
M-1 MgCl ₂ + NH ₃	1	1.58	1.58	0.0861	1.252
	2	1.58			
	3	1.58			
	SD	0.00			
	CV	0.15			

Table 6 Comparison between IC result and simple weight calculation for the amount of ammonia adsorption in M-1 MgCl₂+NH₃

Materials for experiments	IC(%)	Simple weight calculation for adsorption rate(%)
M-1 MgCl ₂ +NH ₃	77.23	67

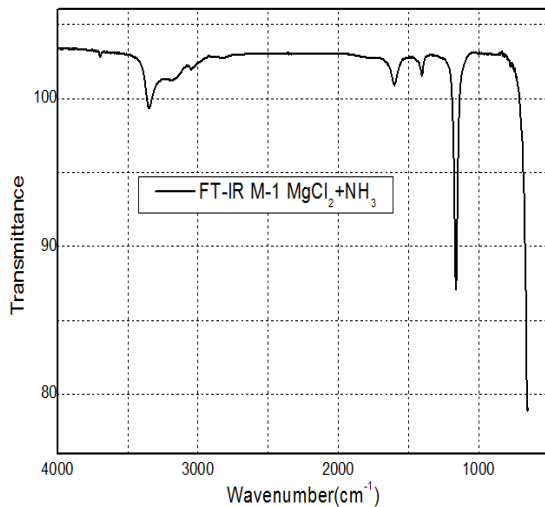


Fig. 4 FT-IR spectra of M-1 MgCl₂+NH₃ standard

Table 6은 제조한 magnesium ammine chloride (M-1 MgCl₂+NH₃)의 IC분석 결과로, 측정된 암모니아 이온 함량과 단순중량 분석으로 계산한 흡착률을 비교하였다. 회석배수와 농도를 mg/kg 단위로 확인이 가능함에 따라 농도를 %로 계산하였다. 농도는 측정치에 회석배수를 곱한 값으로 나타내고, 회석배수는 전처리에 사용한 시료의 질량에 대한 퍼센트를 의미한다. IC분석 결과와 단순 중량분석에 의한 흡착률은 서로 약 9% 차이가 존재한다. 그 이유는 성분 분석을 위한 장비와 단순 무게로 인한 측정의 오차로 볼 수 있다.

Fig. 4는 제조한 magnesium ammine chloride (M-1 MgCl₂+NH₃) 시료의 FT-IR 그래프이다. 3041 cm⁻¹ band는 Mg⁺이온의 group band이고, 1000 ~ 1200 cm⁻¹는 암모니아 이온과 관련된 암모니아 이온의 group band로 암모니아 가스가 흡착된 것을 알 수 있다. 1584 cm⁻¹ band인 COO⁻ 이온의 band는 Cl₂를 나타낸다. 3180 ~ 3360 cm⁻¹는 H₂O의 band로, 글로브박스 내에서 질소로 purge 중

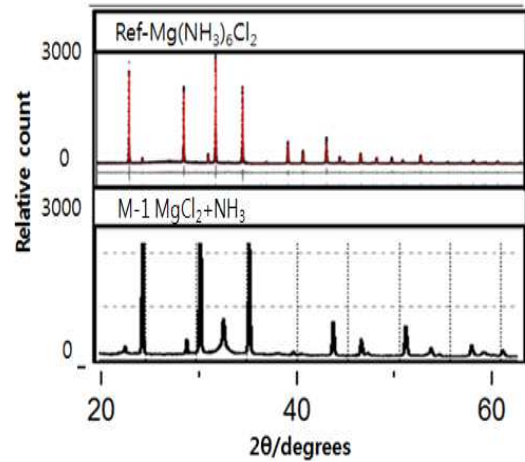


Fig. 5 XRD spectra of Mg(NH₃)₆Cl₂⁽⁸⁾ and M-1 MgCl₂+NH₃ standards

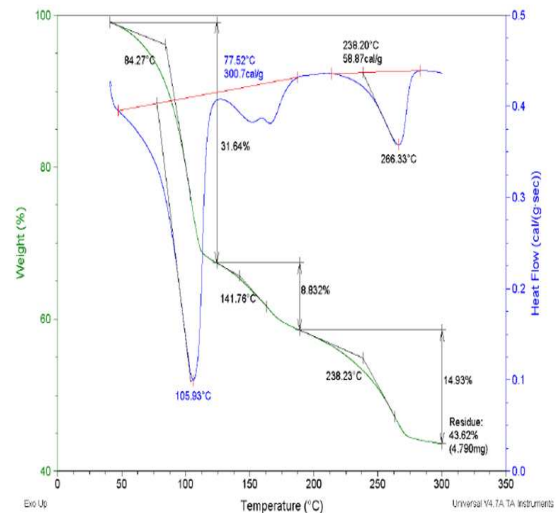


Fig. 6 SDT result of M-1 MgCl₂+NH₃ standard

수분이 포함되거나, 원 시료인 MgCl₂의 순도 (purity), 또는 암모니아 가스 흡착 후 반응기에서 시료를 빼내어 분석하기 전 수분이 포함된 것으로 추측된다.

Fig. 5는 제조한 magnesium ammine chloride (MgCl₂+NH₃)의 XRD 그래프와 참고문헌⁽⁸⁾의 XRD 그래프를 함께 나타내었다. 분석결과를 참고문헌과 비교하면, XRD 스펙트럼의 15.12 °, 24.74 °, 30.4 ° 에서 강한 피크가 존재한다. 파장의 강도 차이가 있어 성분의 함량은 차이가 있지만, 성분은 유사함을 알 수 있다.

Fig. 6은 제조한 magnesium ammine chloride (M-1 MgCl₂+NH₃)의 SDT 그래프로, 승온속도(1 °C/min)이다. x 축은 온도를, 좌측 컬럼의 y 축은 중량변화를, 우측 컬럼의 y축은 heat flow를 각각 나타낸다.

Magnesium ammine chloride의 화학식에 의하면, 식 (1)~(3)과 같이 3단계 반응이고, 또한 $MgCl_2 + NH_3$ 는 온도 84.27 °C, 141.76 °C, 238.23 °C에서 3단계 반응으로 구분 가능하다⁵⁾. 또한 분석한 시료로 이론식 대비 67%의 암모니아 가스만 흡착된 것을 사용하였기 때문에, 제조한 시료 초기 질량의 56.38%가 암모니아 가스임을 알 수 있다.

4.4 압력 및 온도 변화에 의한 흡착률

염화마그네슘에 암모니아 가스를 흡착시켜 제조하는 magnesium ammine chloride($Mg(NH_3)_6Cl_2$)의 흡착률 증가를 위하여 약 480분 이내의 시간 범위에서, 온도 및 압력에 의한 영향을 고찰하였다. 염화마그네슘 시료를 반응기에 30 g 투입하여, 반응기의 온도를 고정하고(약 20 °C와 70 °C), 공급되는 암모니아 가스 압력을 5.8 bar와 6.4 bar로 변화하며 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 7과 같다. 동일한 온도를 유지하며 압력 변화를 주었을 때, 흡착률을 비교하면 암모니아 가스의 압력이 높을 때 흡착률이 크며, 흡착시간도 단축된다. 반응기에 공급되는 암모니아 가스의 압력은 암모니아 봄베이에 존재하는 액체상태 암모니아의 포화압력에 의존하며, 포화압력은 주위 온도와 연관된다. 또한 압력이 같을 때, 온도가 낮을수록 흡착률이 크며, 흡착시간도 단축되는 것을 알 수 있다. 그 이유는 압력이 동일할 때, 온도가 낮으면 Fig. 2의 평형압 선도에서 암모니아 가스 흡착영역의 내부 구간 좌측에 위치하기 때문에 흡착이 원활하게 일어난다.

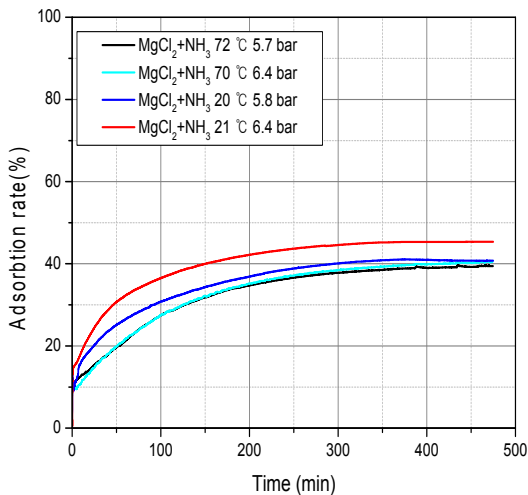


Fig. 7 Adsorption rate of NH_3 from charged $MgCl_2$ for different pressure with fixed temperature (about 20 °C and 70 °C, 5.8 bar and 6.4 bar)

4.5 수분제거를 위한 새로운 흡착실험 방법에 의한 흡착률

이 연구에서 수행한 다양한 압력과 온도조건 변화에 따른 실험결과에 의하면, 제조한 magnesium ammine chloride의 암모니아 가스 최대 흡착률은 약 67% 이하이다. 암모니아 가스 흡착률을 증가하기 위하여, 암모니아 가스를 흡착시키기 이전에, 기저물질로 사용한 염화마그네슘의 수분을 제거하는 것이 필요하다. 수분제거를 위하여 지금까지의 실험방법으로는 2.2절에서 기술한 것과 같이, 글로브 박스 내에 반응기를 넣어 질소가스로 purge 시켜 글로브 박스 내에 포함된 수분을 제거 후, 저울에서 측정된 염화마그네슘을 반응기에 투입 후, 반응기를 글로브 박스에서 빼어내어 암모니아 가스 봄베이를 연결 후, regulator를 이용하여 압력을 제어 하였다. 4.3절의 분석결과를 기본으로 이 절에서 제안하는 새로운 실험방법은, 이전 실험방법과 동일하지만 글로브 박스 내에 염화마그네슘을 주입 후, 글로브 박스에서 빼어낸 반응기에 암모니아 가스를 공급하기 이전, 남아있는 수분이 있을 수 있다는 가정 하에 반응기를 170 °C 이상 가열하여 수 시간 동안 수분을 배출 후, 실온까지 냉각하여, 암모니아 가스를 공급하였다. Fig. 8은 수분제거를 위한 2가지의 실험방법에 대한 흡착률의 변화를 나타낸 그래프이다. 여기서 온도와 압력은 약 6.8 bar, 28 °C이며, (1)은 기존의 실험방법을, (2)는 이 절에서 제안한 새로운 실험방법을 각각 나타낸다. 결과에 의하면, 제안한 새로운 방법을 채택 시, 약

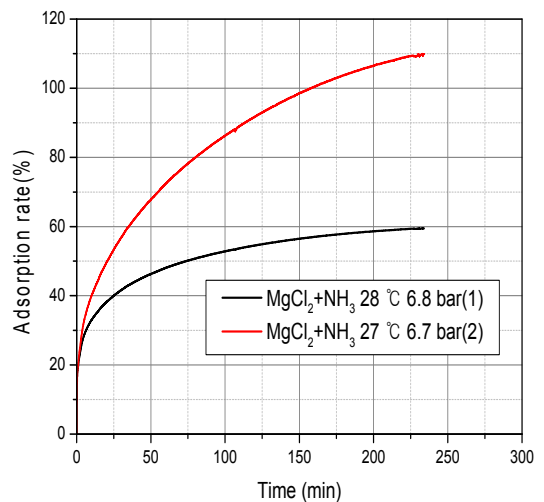


Fig. 8 Adsorption rate of NH_3 from charged $MgCl_2$ for different test methods

2시간30분이 지나면 흡착률이 100%에 도달하는 것을 알 수 있다. 100% 초과는 물리적으로 타당하지 않지만, 무게를 측정할 때 암모니아 가스가 충전되는 배관과 각종 센서류로 인하여 민감한 저울에 영향을 주거나, 반응기 및 배관 내부에 염화마그네슘에 흡착되지 않고 남아있는 암모니아 가스의 질량이 일부 포함된 것으로 추측된다. 이상기체 상태방정식으로부터 반응기 및 배관내부에 잔류하는 최대 암모니아 가스의 질량을 계산하면 약 5.25 g 이하이며, 흡착률 기준으로 약 12.1%에 해당한다. 따라서 제안한 새로운 실험방법을 적용하면 수분이 제거되어 흡착률이 100% 근처인 목표수준에 근접한다.

5. 결론

Solid SCR용으로 암모니아 가스를 발생할 수 있는 고체상태의 암모니아 저장물질인 metal ammine chloride 중, 열분해 온도가 높아 안전하고 다루기 쉬운 magnesium ammine chloride의 합성방법 및 물질분석, 온도와 압력의 영향에 대한 암모니아 가스 흡착률에 관한 연구를 수행하였으며, 결론은 다음과 같다.

(1) 기저물질인 염화마그네슘에 암모니아 가스 흡착 실험을 통해 평형압력선도의 흡착영역에서, 동일한 온도일 때, 압력이 높을수록 흡착률과 흡착시간이 짧으며, 동일한 압력일 때, 온도가 낮을수록 흡착률과 흡착시간이 짧다.

(2) 제조한 magnesium ammine chloride(M-1)의 FT-IR 분석 결과, 수분이 포함되어 있으며, 글로브박스 내에서 기저물질인 염화마그네슘을 반응기에 주입하는 과정과 암모니아 흡착 실험 이후 물질분석 전, 시료에 수분이 결합된 것으로 추정된다.

(3) 제조한 magnesium ammine chloride(M-1 $MgCl_2+NH_3$)의 XRD 분석 결과 15.12°, 24.74°, 30.4°에서 강한 파장이 존재한다.

(4) 제조한 magnesium ammine chloride(M-1 $MgCl_2+NH_3$)의 SDT 분석을 통해 시료의 84.27 °C, 141.76 °C, 238.23 °C의 분해온도와 탈착 화학반응식의 3단계를 확인하였다.

(5) 반응기에 염화마그네슘을 주입한 후, 반응기 내부에 잔류하는 수분을 제거하기 위하여, 가열하며 수 시간 동안 수분을 배출한 후, 실온까지 냉각하여 암모니아 가스를 공급하면, 암모니

아 가스의 흡착률이 대략 100%인 목표수준에 도달한다.

후 기

이 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 친환경자동차 기술개발사업단 과제 연구비 및 2015학년도 한남대학교 학술연구조성비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌 (References)

- (1) Geering, H. C., Elsenser, M. and Schear, C., 2003, "Control of a Urea SCR Catalytic Converter System for a Mobile Heavy Duty Diesel Engine," SAE Paper 2003-01-0776.
- (2) Jeong, S., Lee, C., Lee, S., Kim, W. and Lee, C., 2007, "The Effect of Ammonia and Flow Distribution on DeNOx Performance of Urea SCR Catalyst in a Heavy Duty Diesel Engine," *KSAE Spring Conference Proceedings*, pp. 229~235.
- (3) Gerhart, C., Krimmer, Hammer, H. B., Schulz, B., Kröcher, O., Peitz, D., Sattelmayer, T., Toshev, P., Wachtmeister, G., Heubuch, A. and Jacob, E., 2012, "Development of a 3rd Generation SCR NH₃-Direct Dosing System for Highly Efficient DeNO_x," SAE paper 2012-01-1078.
- (4) Tatur, M., Tomazic, D., Lacin, F., Sullivan, H., Kotrba, A., 2009, "Solid SCR Demonstration Truck Application," Presentation Materials, DEER.
- (5) Fulks, G., Fisher, G. B., Rahmoeller, K., Wu, M. and D'Herde, E., 2009, "A Review of Solid Materials as Alternative Ammonia Sources for Lean NO_x Reduction with SCR," SAE Paper 2009-01-0907.
- (6) Dokkedal, T., Zink, R., Quaade, U., Hviid, C., Kehlet, J. and Johannessen, T., 2006, "A High-Density Ammonia Storage/Delivery System Based on $Mg(NH_3)_6Cl_2$ for SCR-DeNO_x in Vehicles," *Chemical Engineering Science*, 61, pp. 2618~2625.
- (7) Sørensen, R., Hummelshøj, J., Klerke, A., Reves, J., Vegge, T., Nørskov, J. and Christensen, C., 2008, "Indirect, Reversible High-Density Hydrogen Storage in Compact Metal Ammine Salts," *Journal*

- of the American Chemical Society, Vol. 130, pp. 8660~8668.
- (8) Owen, M., Royse, M., Edwards, P. and David, I. F., 2013, "The Structure and Desorption Properties of the Ammines of the Group II Halides," ELSEVIER, *Chemical Physics*, Vol. 427, pp. 38~43.
- (9) Kim, H., Yoon, C., Lee, J. and Lee, H., 2014, "A Study on the Solid Ammonium SCR System for Control of Diesel NOx Emissions," SAE Paper 2014-01-1535
- (10) Lee, H., Yoon, C. S. and Kim, H., 2013, "A Study on Reaction Rate of Solid SCR for NOx Reduction of Exhaust Emissions in Diesel Engine," *Transaction of KSAE*, Vol. 21, No. 6, pp. 183~194.
- (11) Shin, J. K., Lee, H., Yoon, C. S. and Kim, H., 2014, "Analytical Study on Re-solidification Materials (Ammonium Carbonate Intermediates) for NOx Reduction of Exhaust Emissions in Diesel Engine with SCR," *Transaction of KSAE*, Vol. 22, No. 4, pp. 152~159.
- (12) Yoon, C. S., Shin, J. K., Lee, H. and Kim, H., 2014, "A Study on Physical Chemistry of Solid Ammonium Materials for NOx Reduction of Diesel Engine Emissions", 2014 DOE CLEERS Workshop, University of Michigan, Dearborn, MI, USA. (<http://cleers.org/workshop2014/>)
- (13) Vegge, T., Sørensen, R., Klerke, A., Hummelshøj, J., Johannessen, T., Norskov, J. and Christensen, C., 2008, "Indirect Hydrogen Storage in Metal Ammines, Part 4: Chemically Bound Hydrogen Storage," in *Solid-State Hydrogen Storage: Materials and Chemistry*, ed. by G. Walker, Woodhead Publishing Limited.