

Lean-Burn 엔진에서의 NO_x 제거에 관한 연구

김영길, 김진원, 고창현*, 유룡*, 이재의
아주대학교 공업화학과
*한국과학기술원 화학과

A Study of NO_x Removal in Lean-Burn Engine

Young Kil Kim, Jin Won Kim, Chang Hyun Ko*, Ryong
Ryoo*, Jae Eui Yie

Dept. of Applied Chemistry, Ajou University, Suwon 442-749,
Korea

*Dept. of Chemistry and Center for Molecular Science, Korea
Advanced Institute of Science and Technology, Taeduk Science
Town, Taejon 305-701, Korea

1. 서론

과학기술 및 산업의 발달, 그리고 의식주를 비롯하여 점점 편리해진 인간의 생활 개선으로 인한 석유, 석탄등 화석 연료와 여러 가지 화학 물질의 사용 증가에 의해 지구의 환경오염이 더욱 심화되고 있는 실정이며, 특히, 자동차 보유 대수의 증가는 급속한 산업, 경제발전에 따라 발생하는 불가피한 현상으로 자동차로 인한 유해 배기가스의 증가는 그 어느 때보다도 심각한 사회문제로 대두되고 있다.

미국에서 1993년에서 2004년까지 계획하고 있는 NO_x 규제안을 보면 1993년도 의 1/5까지 저감하게 되어 있어 규제가 더욱 더 엄격해져 가고 있음을 알 수 있다[1].

이러한 국제적인 추세에 부응하기 위하여 일본을 비롯한 선진 각국의 자동차 산업계에서는 강력한 연비규제와 배기가스의 규제를 동시에 만족시키기 위한 연구의 일환으로 희박 연소 엔진의 개발과 상용화에 집중적인 투자를 하고 있는 실정이다[2].

공연비가 22정도인 희박 연소 조건에서는 NO_x 및 CO 배출량이 감소하고 대폭적인 연비의 개선이 가능하기 때문에 실제로 선진국에서는 향후에 자동차 엔진 (주로 가솔린 엔진)을 희박 연소 조건에서 사용하도록 공연비 규제를 강화하고 있다. 그러나 이 경우 산소량이 풍부한 산화 조건이기 때문에 기존의 삼원촉매에 의한 NO_x 제거가 거의 불가능해짐에 따라, 새로운 질소 산화물 저감촉매를 필요하게 되었으며 현재 일본을 중심으로 여러 선진국에서 이에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. NO는 저온에서 열역학적으로 질소와 산소에 비해 불안정하기 때문에 NO를 촉매상에서 직접 분해시키거나 선택적인 환원제를 사용한 NO의 질소 및 산소로의 환원촉매 개발에 그 동안 많은 노력이 있어 왔다.

촉매적 분해 방법에 의한 배기가스로부터의 NO 제거는 가장 단순하고 저렴한 방법이지만 아직까지 효과적인 촉매가 개발되지 못하고 있다. 주로 시도된 촉매

로는 Cu-ZSM-5, 백금 담지촉매, Ag-Co₃O₄, Perovskite형 화합물, Cu-제올라이트 등이 있으며, 표면에서의 산소 결합이 주요 활성점으로 작용하는 것으로 알려졌다. 그밖에도 ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgO와 같은 금속 산화물에 귀금속 및 비금속을 담지시킨 촉매도 NO_x 분해반응에 효과적인 것으로 알려졌다[3-5].

촉매적 분해방법은 촉매의 환원된 상태가 주로 활성을 나타내며, 배기가스 중에 존재하거나 NO의 분해시 생성되는 산소가 NO와 함께 촉매에 경쟁적으로 흡착하여 촉매의 활성을 저하시킨다. 따라서 흡착된 표면산소종을 제거하고, 활성을 재생하기 위해서는 고온의 반응 온도가 필요하거나 환원성 기체를 필요로 하는 문제점을 내포하고 있다. 따라서 암모니아, 탄화수소 등의 환원제를 이용한 NO의 촉매환원법이 배기가스중 NO_x제거 방법으로 널리 이용되고 있다.

본 연구에서는 lean-burn용 de-NO_x촉매에 있어서 그 가능성이 보고되고 있는 제올라이트에 담지된 Pt 및 Rh 촉매들을 중심으로 lean-burn 가솔린 엔진 배기가스 조건하에서 그 기본 성능을 확인하고 Ce첨가, Si/Al 몰비변화, support효과 등의 방법을 통하여 이들 촉매계의 NO_x 제거 효율을 증진시키고자 한다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

2-1-1. Pt/ZSM-5

함침법 및 이온교환법으로 Pt(NH₃)₄Cl₂(Aldrich, 98%)를 ZSM-5(Si/Al=30,40)에 담지시킨 후 323 K에서 2시간 증발 건조시킨 다음, 흐름반응기에서 O₂(1 > l min⁻¹. g⁻¹)를 흘리면서 298 K에서 773 K까지 승온시키고 나서 4시간 더 소성시켜 1 wt% Pt/ZSM-5 촉매를 제조하였다.

2-1-2. Pt-Ce/ZSM-5

Ce 함량이 10 wt%가 되게 Ce(NO₃)₃(Aldrich)를 ZSM-5에 이온교환 시킨 후 323 K에서 2시간 증발 건조 시킨 다음, 흐름반응기에서 O₂(1 > l min⁻¹. g⁻¹)를 흘리면서 298 K에서 773 K까지 승온시키고 나서 4시간 더 소성시켜 Ce/ZSM-5 담체를 제조한 후 위 촉매 제조와 동일하게 처리하여 1 wt% Pt-Ce/ZSM-5 촉매를 제조하였다.

2-1-3. Pt/MCK-116, Pt/MCK-134, Rh/KIT-1

Pt(NH₃)₄(NO₃)₂(Aldrich)와 Rh[(NH₃)₅Cl]Cl₂(Strem Chemicals)를 사용하여 MCK-116, MCK-134, KIT-1에 각각 이온교환 시킨 후 340 K에서 2시간 동안 증발 건조시킨 후 흐름반응기에서 O₂(1 > l min⁻¹. g⁻¹)를 흘리면서 298 K에서 593 K까지 15시간 동안 승온시키고 나서 2 시간 더 소성하였으며, 그 후 H₂(<200 ml min⁻¹. g⁻¹)를 흘리면서 4시간에 걸쳐 573 K로 승온시키고 나서 2시간에 더 환원 처리하여 잘 분산된 2 wt% Pt/MCK-116, 2 wt% Pt/MCK-134, 2 wt% Rh/KIT-1 촉매를 제조하였다.

2-2. NO_x 제거반응

반응기는 외경이 0.32 cm인 관형 흐름반응기를 사용하였다. 활성측정을 하기 전에 촉매를 873 K에서 2시간 동안 O₂로 처리하였다. 반응가스는 4 vol% O₂, 700 ppm C₂H₄, 200 ppm NO 그리고 0.13 vol% Ar들을 MFC(Mass Flowmeter Controller)로 조절하고 공간속도를 52,000h⁻¹로 하여 실험을 실시하였다. 그리고 반응온도를 773 K까지 승온시켜서 반응활성을 측정하였으며 가스분석은

M.S(Quartz 200D)을 이용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1에는 1 wt% Pt/ZSM-5 촉매들의 NO_x와 C₂H₄전환 반응을 희박측 분위기에서 살펴본 것을 나타내었다. C₂H₄전환 및 NO_x전환성은 1 wt% Pt-Ce/ZSM-5 촉매가 가장 낮으며 그리고 Ce이 첨가되지 않은 1 wt% Pt/ZSM-5 촉매들에서는 이온교환법으로 제조한 촉매보다 함침법으로 제조한 촉매가 저온활성이 더 크게 나타나고 있다. Ce이 첨가된 촉매의 활성이 가장 낮은 것은 Ce의 함량이 약 10%로 상당히 높아서 ZSM-5세공을 거의 가리기 때문에 Pt입자들이 ZSM-5 세공내에 존재하기가 상대적으로 어렵게 만들어서 나타나는 현상으로 사료된다. 특히 함침법으로 제조한 촉매의 반응활성이 이온교환법으로 제조한 촉매보다도 저온활성이 상당히 크게 나타나는 것으로 보아 NO_x제거 반응은 촉매의 제조방법에 따른 금속 클러스터의 분산 및 형태에 의존적임을 알 수 있다.

Fig.2에는 담체 및 촉매의 성분변화에 따른 NO_x와 C₂H₄전환반응을 희박측분위기에서 살펴본 것을 나타내었다. 2 wt% Pt/MCK-116와 2 wt% Pt/MCK-134 촉매들은 반응활성이 거의 유사하나 상대적으로 2 wt% Rh/KIT-1의 반응활성은 낮게 나타나고 있다. Burch[6]등은 1 wt% PGM/Al₂O₃ 촉매들의 NO_x 전환반응에서 Pt는 상대적으로 저온활성이 높게 나타나고, Pd, Rh, Ir 등의 촉매는 비교적 저온 활성이 낮게 나타나는 것을 보고하였다. 본 연구 결과에서도 Pt이 Rh 보다도 저온활성이 상대적으로 높게 나타나는 것으로 보아 NO_x 전환반응은 담지된 귀금속의 성질에 상당히 의존적인 것을 볼 수 있다. 그리고 이들 촉매의 수소흡착 실험결과 H/Pt=1.5, H/Rh=2.0으로 나타나서 제올라이트 종류에 상관 없이 상당히 작은 금속 클러스터가 제올라이트 세공내에 형성된 것으로 나타났다. 따라서 반응활성 차이는 귀금속 및 제올라이트의 특성에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig.3에는 space velocity의 변화에 따른 2 wt% Pt/MCK-116촉매의 반응활성을 나타내었다. GHSV가 31,000h⁻¹, 52,000h⁻¹인 경우는 반응활성이 거의 유사하지만 GHSV가 104,000h⁻¹인 경우는 C₂H₄ 및 NO_x 전환이 상당히 줄어드는 것을 볼 수 있다. 따라서 NO_x 전환반응 활성이 space velocity에 상당히 의존하는 것을 볼 수 있다.

Fig.4에는 NO_x제거와 C₂H₄산화반응에 미치는 O₂의 영향을 살펴본 것을 나타내었다. 반응물에 O₂가 존재하지 않으면 C₂H₄ 및 NO_x 전환반응 활성이 상당히 억제되는 것으로 나타나고 있다. 따라서 O₂는 NO와 경쟁반응으로 작용하기 보다는 NO_x전환반응의 활성을 증진시키는 역할을 수행하는 것으로 사료된다. Hamada[7]등은 Al₂O₃에서 산소의 농도가 증가할수록 NO_x의 전환율이 증가하는 것을 보고하였으며 또한 Torikai[8]등은 Cu/ZSM-5촉매의 활성이 O₂농도가 약 1%정도에서 최대로 나타나지만 그 이상의 농도에서는 NO_x전환율이 감소하는 것으로 보고하였다.

본 연구 결과 NO_x 전환반응은 귀금속과 담체의 성질 그리고 반응물의 성분과 유량에 상당히 의존하여 발생하는 것으로 나타났다. 특히 촉매의 담지방법에 따라서 반응활성이 상당한 차이를 나타내는 것으로 보아 금속 클러스터의 형태 및 구조가 NO_x 전환반응에 지배적인 역할을 수행하는 것으로 사료된다.

4. 참고문헌

1. Taylor, K. C.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35**(4), 457(1993).
2. Inoue, T.: SAE Paper 930873(1993).
3. Iwamoto, M. and Yahiro, H.: *Catalysis Today.*, **22**, 5(1994).
4. Held, W., König, A., Richter, T. and Puppe, L.: SAE Paper 900496(1990).
5. Teraoka, Y., Nakano, K., Kagawa, S. and Shangguan, W. F.: *Appl. Catal. B.*, **5**, L181(1995).
6. Burch, R. and Millington, P. J.: *Catal. Today.*, **26**, 185(1995).
7. Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M. and Ito, T.: *Appl. Catal.*, **70**, 115 (1991).
8. Torikai, Y., Yahiro, H., Mizuno, N. and Iwamoto, M.: *Catal. Lett.*, **9**, 91 (1991).

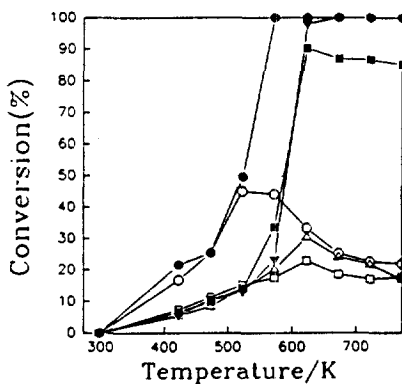


Fig. 1. NOx reduction and C₂H₄ oxidation as a function of temperature on 1wt%Pt/ZSM-5 catalysts. (●) Pt/ZSM-5(impr-egnation). (○) Pt/ZSM-5(ion-exchange). (■) Pt-Ce/ZSM-5(ion-exchange). (closed) C₂H₄, (open) NOx

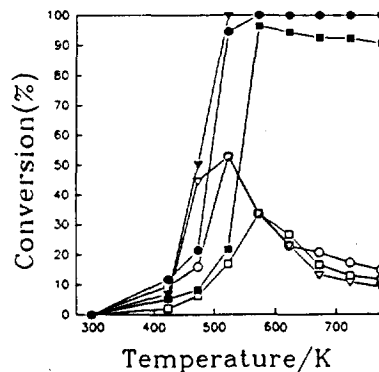


Fig. 2. NOx reduction and C₂H₄ oxidation as a function of temperature on zeolite catalysts: (●) 2wt%Pt/MCK-116. (○) 2wt%Pt/MCK-134. (■) 2wt%Rh/KIT-1. (closed) C₂H₄, (open) NOx

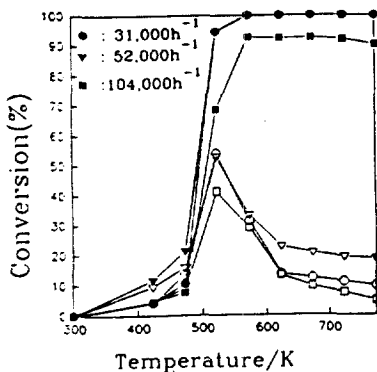


Fig. 3. Effect of space velocity on the conversion of C₂H₄ and NOx in (C₂H₄+O₂+NO) reaction system. (closed)-C₂H₄, (open) NOx.

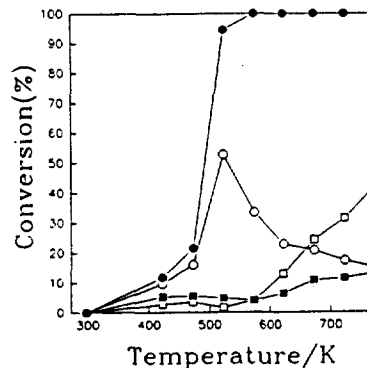


Fig. 4. NOx reduction and C₂H₄ oxidation as a function of temperature in the presence and absence O₂: (circle) with O₂, (square) without O₂. (closed) C₂H₄, (open)-NOx.