Vanadia SCR의 열적 열화에 따른 조촉매의 영향

The Effect of Additive Catalyst according to Thermal Aging of Vanadia SCR

서충길*†

Choong-Kil Seo*†

(접수일 : 2014년 02월 06일, 수정일 : 2014년 04월 25일, 채택확정 : 2014년 04월 28일)

Abstract: The purpose of the study is to investigate the effect of additive catalyst according to the thermal aging of vanadia SCR catalysts. At a fresh condition, the $3V_2O_5-5WO_5-92TiO_2$ SCR showed the highest NOx conversion rate of about 30%, the performance of 5 kinds of SCR to which additive catalysts were added was not improved due to the insignificant effect of acid site control. For catalysts aged for 12h at $700^\circ C$, the SCR to which 3wt% Zeolite was added decreased in NOx conversion rate by 2.5% on average compared to the fresh SCR, it showed higher thermal durability than other additive catalyst. For 3Zeolite with high performance of NOx conversion rate during thermal aging, the Zeolite with stronger durability at a high temperature than other 5 kinds of SCR catalysts decreased the sintering of catalysts.

Key Words : Diesel Engine, After-Treatment, Catalyst, SCR, V_2O_5

1. 서 론

최근에 자동차에서 배출되는 가스로 인한 유해성 문제가 대두됨에 따라 배출가스규제가 엄격해지고 있다. 디젤엔진은 강력한 출력과 높은 연료경제성 및 CO_2 배출량이 적어 상용차뿐만 아니라 일반승용차에서도 시장수요가 증가하고 있다. 그러나 디젤 연소특성상, 질소산화물(NOx)은 국부적인 고온반응영역에서 입자상물질(PM)은 확산연소영역에서 다량 생성되는 문제점을 가지며, 이를 저감하기 위한 연구 개발이 진행되고 있다^{1,2)}. 이 중 urea-SCR(Selective Catalytic Reduction) 기술은 NOx 저감 기법 중 가장 강력한 기술 중 하나이

다. 디젤엔진 운전조건에서 배출되는 NOx는 대부분 NO이다. DOC 촉매는 NO를 NO₂로 산화시키고 NO와 NOx 비율이 1:1 일 때 SCR 촉매에 의해 가장 높은 정화 효율을 나타낸다. 아래 식은 SCR의 NOx 환원 반응의 3가지 반응식을 나타내고 있다.

SCR 촉매는 초기 정지용(stationary)으로 내황성이 뛰어나고 저가인 vanadia(V_2O_5) SCR 촉매가 가

*† 서충길(교신저자) : 호원대학교 자동차-기계공학과
E-mail : ckseo@howon.ac.kr, Tel : 063-450-7215

*† Choong-Kil Seo(corresponding author) : Department of Automotive & Mechanical Engineering, Howon University.
E-mail : ckseo@howon.ac.kr, Tel : 063-450-7215

장 일반적으로 사용되었다³⁾. 디젤자동차의 NOx 규제를 충족시키기 위해 실용화함에 있어서 바나듐의 유독성 때문에 일부 선진국에서는 자동차용으로 사용을 제한하기도 했고, Cu, Fe-zeolite SCR이 실용화되었고, 다른 SCR 촉매에 비해 저온활성이 우수한 Cu-ZSM-5 성능 개선 및 내구성 개선을 위하여 연구가 이루어져왔다⁴⁾. 2016년 발표된 선박의 NOx 배기 규제치는 더욱 더 강화되어, 이를 저감하기 위해서는 황 함유량이 높고 촉매볼륨이 커 선박용 후처리촉매 비용 저감을 위해선 vanadia SCR 연구는 계속 연구되어야 한다. 이 연구의 목적은 vanadia (V_2O_5)가 690℃ 온도에서 melting 되는 문제점을 개선하고자 열화에 따른 조촉매의 영향을 연구하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

Vanadia SCR은 합침법을 이용하여 제조하였으며, TiO_2 전구체에 V_2O_5 , WO_3 를 차례로 합침하여 SCR 촉매를 제조하였다. 열화에 따른 조촉매의 특성을 파악하기 위하여 $3V_2O_5-5WO_3-92TiO_2$ STD 촉매를 기본으로 3wt%의 ZrO_2 , CeO_2 , ZrO_2+CeO_2 , Al_2O_3 , Y-Zeolite를 첨가하여 2시간 소성(Calcination) 후 담체(300 cpsi)에 코팅(35g/L)하였다. Vanadia SCR를 이루는 구성물의 특성을 살펴보면, V_2O_5 는 NOx 환원력에 활성적이며, WO_3 는 촉매의 구조 및 가하학적 형상을 유지하는 강점을 지니며, 지지체 TiO_2 의 anatase 결정 구조를 안정화시키고 촉매의 표면 산성(acidity)을 증가시킨다⁵⁾. TiO_2 는 지지체로써 황에 대한 저항력을 증가시킨다.

Table 1은 제조한 vanadia SCR의 기본적인 사양을 나타내고 있다. 합침법으로 제조한 SCR 촉매 특성상 BET(Brunauer, Emmett, Teller) 비표면적은 $39m^2/g$, pore size는 36nm으로 zeolite 촉매보다는 BET가 약 10배 작고 pore size는 약 10배 크다. BET 비표면적이 크면 촉매활성사이트가 많아져 촉매성능이 좋아질 수 있으나 보다 더 중요한 요인은 촉매와 조촉매간의 조화가 이루어져 촉매반응속도가 빨라야 한다.

총 6종 SCR 촉매를 제조 후 열적 열화에 따른 조촉매의 특성을 파악하기 위하여 전기로에 700℃ 12h 동안 열화를 시켰다. 촉매 규격은 $30 \times 30 \times 50mm$ (가로×세로×길이)이며, SCR 촉매의 성능평가는 모델 가스 반응장치를 이용하였다¹⁾. 촉매온도는 전기로를 이용하여 컨트롤하였으며 200℃, 350℃로 정상적인 조건으로 실험하였다.

Table 2는 제조된 vanadia SCR의 성능 평가를 위한 모델 가스 실험 조건을 나타내고 있다. 배출 가스는 MRU 분석기(VARIO plus Industrial, MRU Instruments, Inc.)을 이용하였으며, 전체유량은 9.7L/min이며 촉매의 공간속도는 $13,000 h^{-1}$ 이다. 이 실험에 사용된 모델가스반응장치의 유량이 큰 관계로 H_2O 생성이 많아 분석기의 분해능 감소를 방지하기 위해서 H_2O 모사는 하지 못했다.

Table 1 The specifications of prepared SCR

SCR component (wt%)	BET (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	pore size (nm)
$3V_2O_5-5WO_3-92TiO_2$	39	0.335	34.065

Table 2 Model gas components for evaluating SCR

Gas components	Composition
NO(ppm)	300
NH ₃ (ppm)	300
O ₂ (%)	13
N ₂	balance
SV(h^{-1})	13,000

3. 실험결과 및 고찰

3.1 촉매 및 조촉매의 기초 특성

SCR 촉매의 열적 열화에 따른 조촉매의 영향을 파악하기 위해 기본 물질의 물리적인 기초 특성을 파악하는 것은 중요하다. Fig. 1, 2는 vanadia SCR를 이루는 기본 물질의 TEM/SEM 이미지를

나타내고 있다. Fig. 1, 2(a)는 NO_x 환원에 선택성을 지니는 V₂O₅를 나타내고 있다. 비결정성 형상으로 약 400~2,000nm급의 큰 입자크기를 가지고 있으며, 평균적으로 1,000nm이다. 1473℃고온에서 용융되며, 촉매 구조를 잘 형성케 해주는 WO₃는 원형의 형상을 기본으로 하나 부분적으로는 불규칙적인 구조를 띠며 약 50nm급의 입자크기를 나타내고 있다. Fig. 1, 2(c)는 vanadia SCR에서 황피독에 대한 내황성을 향상시키며, 1843℃에서 용융되어 촉매의 열적인 안정성을 확보해주는 TiO₂를 나타내고 있다. TiO₂는 약 20~100nm급의 입자크기로 원형과 각이 진 형상으로 평균 30nm급의 입자크기를 나타내고 있다. TiO₂는 형상에 따라 anatase, rutile 및 brookite로 구분이 되며 정방정계와 사방정계의 결정구조를 가진다.

Fig. 1, 2(d)의 Al₂O₃는 약 30nm급의 입자크기로, 촉매의 열적인 안정성과 지지체에 담지 될 때 촉매의 분산도를 증가시켜준다. Fig. 1, 2(e)는 약 30~50nm급의 단사정계 결정을 이루고 있는 ZrO₂를 나타내고 있다. ZrO₂는 녹는점(2720℃)이 높고 washcoat 소결을 감소시키는 안정제이다. 또한 zeolite SCR에서 NH₃를 흡착하는 산점의 세기를 조정하는 역할을 담당한다⁴⁾.

Fig. 1, 2(f)의 CeO₂는 주로 산화촉매에서 Pt의 열적인 소결 감소와 촉매의 활성을 support 해주며, LNT 촉매에서 산소흡장(OSC) 물질 역할과 대기 중에서 소량의 CO₂를 흡착하는 성질을 가진다. Fig. 1, 2(g)의 사진은 Y-zeolite이며, zeolite는 Cu, Fe-SCR 촉매의 washcoat 재료로 사용되는데, 일정한 결정 구조와 세공크기를 가지고 있는 알루미늄-규산염에서 인공적이거나 자연적으로 합성할 수 있는 물질이다. 약 600nm급의 직사각형의 입자들이 응집되어 있다. zeolite는 비표면적이 크고 세공의 뼈대를 이루는 실리카와 알루미늄 4면체 결정 구조로 특징이 결정된다. Fig. 1, 2(h)는 Fresh 상태의 3V₂O₅-5WO₃-92TiO₂ SCR을 보여주고 있다. SEM 사진에서 TiO₂ 기반위에 80nm급의 WO₃와 300nm급의 V₂O₅ 입자가 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 1 TEM photograph of catalyst and additive catalyst

Fig. 2 SEM photograph of catalyst and additive catalyst

Fig. 3은 SCR 제조 전 촉매 성분들의 XRD spectra이다. 이러한 물질들의 주 피크와 보조피크 간의 각도와 피크의 강도는 결정구조의 명확성을 나타내며, 열적 열화에 따른 촉매의 물리·화학적 분석을 용이하게 한다.

Fig. 3 XRD spectra of catalyst and additive catalyst

3.2 열적 열화에 따른 조촉매 영향

Fig 4는 열적 열화(700℃ 12h)에 따른 6종 SCR 촉매의 NOx 전환율을 나타내고 있다. 6. STD은 3V₂O₅-5WO₃-92TiO₂ SCR 촉매이다. 전반적인 경향은 200℃보다는 350℃에서 NOx 전환율이 높는데 350℃에서 Light-off 온도에 도달했기 때문이다. 700℃ 12h 동안 열화 된 촉매는 열화로 인해 반응 사이트의 감소 및 반응속도 저하로 Fresh 촉매보다 NOx 전환율이 감소하였다. Fresh 조건의 경우 STD SCR 촉매가 전반적으로 약 30% 정도의 NOx 전환율을 나타내고 있다. 이는 첨가된 5종 조촉매가 적절한 산점 조절이 미미하여 촉매반응 속도증가에 기여하지 못했다고 판단한다. 6종 SCR 촉매의 NOx 전환율이 낮은 경향이 있으며, 이는 상용 SCR 촉매의 담지량은 약 170~200g/L이나⁶⁾, 실험용 담체 사이즈가 큰 관계로 촉매 담지량을 35g/L로 작게 했기 때문이다. Fig. 5는 Fresh 6종 SCR 촉매의 NOx 전환율을 비교하여 열화된 SCR 촉매에 조촉매 첨가가 성능에 미치는 영향이다. 700℃ 12h 동안 열적 열화 된 촉매는 200℃, 350℃ 조건에서 평균적으로 약 10%의 NOx 전환율이 감소하였다. 그 중 1번 촉매 3ZrO₂와 6번 촉매 STD SCR 촉매는 평균 20%, 16%로 크게 감소하였다. 그러나 5번 3wt% Zeolite가 첨가된 촉매는 열화에 따른 NOx 전환 저감율은 평균 2.5% 감소하여 열적 열화에 내구성이 다른 조촉매보다 높았다.

Fig. 4 NOx conversion according to V₂O₅ SCR type (700℃ 12h aged) Fig. 5 NOx conversion drop rate according to V₂O₅ SCR type (700℃ 12h aged) in comparison with Fresh SCR(STD:3V₂O₅-5WO₃-92TiO₂)

Fig. 6은 6종의 vanadia SCR 촉매의 700℃ 12h 열화에 따른 TEM 사진이다. Fig. 1, 2(h)의 Fresh 3V₂O₅-5WO₃-92TiO₂ STD SCR에 비해 700℃ 12h 동안 열화 된 촉매는 입자들이 응집되는 경향이 두드러진다. 열화로 인하여 촉매입자는 동종성분끼리 이동하고 응집하여 비활성화 된다.

Fig. 7은 700℃ 12h 동안 열화 된 상태와 Fresh의 경우 높은 NOx 전환율을 나타내는 TEM-EDX spectra이다. Fig. 7(a)는 열화시 가장 NOx 전환능이 높은 3Zeolite가 첨가된 분석 자료이다.

Fig. 6 TEM photograph according to V_2O_5 SCR type (700°C 12h aged)

Fig. 7 TEM-EDX spectra of STD+3Zeolite and STD($3V_2O_5$ - $5WO_3$ - $92TiO_2$)

Fig. 6의 TEM 사진은 촉매분석이 용이하지 않지만, Fig. 7의 TED-EDX spectrum에서 Zeolite

Fig. 8 The prosed schematic of zeolite role according to thermal aging

피크가 확인가능하며, 특히 다른 5종 SCR 촉매에 비해 약 0.5keV의 산소(O_2) 피크 강도가 낮다. 이는 800~900°C이상의 높은 온도에서도 내구성 강한 Zeolite가 촉매의 소결이 되는 산화 현상을 감소시키기 때문이다. Fig. 8은 SCR 촉매가 열적 열화시 Zeolite가 담지되었을 때 촉매들의 이동·응집하는 현상을 감소시키는 장벽 역할을 하는 개략도이다.

Fig. 9는 700°C 12h 동안 열화된 상태의 6종 SCR 촉매의 XRD spectra이다. 6종 SCR 촉매의 XRD 피크를 볼 때 TiO_2 주/보조 피크가 동일하게 나타난다. 이는 촉매와 조촉매의 함량이 5wt%이하로 작아 강한 피크가 형성이 되지 않기 때문이다. TiO_2 는 Fresh 상태에서는 촉매활성이 가장 좋고 구조가 안정적인 anatase 결정구조를 이루고 있다가, 700°C 12h 동안 열화 됨에 따라 rutile 결정구조로 변화됨을 알 수 있다.

Fig. 10은 vanadia SCR 촉매에서 가장 중요한 NO_x 환원반응을 담당하는 V_2O_5 의 Fresh/aged 상태에 따라 결정 구조를 나타내고 있다. 1($100V_2O_5$ _Fresh) 촉매는 $2\theta=20^\circ$ 에서 주피크와 보조피크가 선명하게 관찰된다. 그러나 2 $100V_2O_5$ _700°C 12h(용융)의 SCR 촉매의 경우 V_2O_5 가 녹아 주피크와 보조피크가 상이하다. 이미지로 볼 때 색깔 및 형상 변화가 관찰이 되며 고온에 노출됨에 따라 비결정성 V_2O_5 입자의 형상은 크고 직사각형으로 변화되었다. 3, 4의 SCR 촉매의 경우, TiO_2 에 3wt%의 작은 함량으로 담지됨에 따라 V_2O_5 피크는 관찰이 되지 않지만 작은 입자로 분산이 되며 열화되더라도 조촉매 영향으로

Fig. 9 XRD spectra of according to V_2O_5 SCR type (700°C 12h aged)

Fig. 10 XRD spectra and photograph according to V_2O_5 catalyst conditions

녹는점 온도를 증가시켜 열적인 내구성을 확보할 수 있다.

4. 결 론

Vanadia SCR 촉매의 열적 열화에 따른 조촉매의 영향을 연구한 결과는 다음과 같다.

(1) Fresh 조건에서는 3V₂O₅-5WO₃-92TiO₂ STD SCR이 30% 정도의 가장 높은 NO_x 전환율을 나타내었고, 조촉매가 첨가된 5종 SCR의 성능은 산점 조절효과가 미미하여 성능은 개선되지 않았다.

(2) 700°C 12h 동안 열화 된 촉매의 경우, 3wt% Zeolite가 첨가된 SCR은 Fresh SCR에 비해 NO_x 전환율은 평균 2.5% 감소하여 다른 조촉매보다

열적내구성이 높았고, 내구성이 강한 Zeolite가 촉매의 소결을 감소시켰다.

(3) TiO₂는 Fresh 상태에서는 촉매활성이 가장 좋고 구조가 안정적인 anatase로, 700°C 12h 동안 열화 되면 rutile 결정구조로 변화되었다.

후 기

이 연구는 호원대학교 교내연구비로 지원되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

Reference

1. C. K. Seo, 2013, "Physicochemical Characteristics Based on Hydrothermal Aging of Prepared DOC", Journal of The Korean Society for Power System Engineering, Vol. 17, No. 5, pp. 13-22.
2. C. K. Seo, H. N. Kim, B. C. Choi, M. T. Lim, C. H. Lee and C. B. Lee, 2011, "De-NO_x characteristics of a combined system of LNT and SCR catalysts according to hydrothermal aging and sulfur poisoning", Catalysis Today. Vol. 164. pp. 507-514.
3. G. Madia, M. Elsener, M. Keobel, F. Raimondi, A. Wokaun, 2002, "Thermal Stability of Vanadia-tungsta-titania catalysts in the SCR process", Appl. Catal. B: Environ. Vol. 39. pp. 181-190.
4. C. K. Seo, B. C. Choi, H. N. Kim, C. H. Lee and C. B. Lee, 2012, "Effect of ZrO₂ addition on de-NO_x performance of Cu-ZSM-5 for SCR catalyst", Chem. Eng. J., Vol. 191, pp. 331-340.
5. M. Klimczak, P. Kern, T. Heinzlmann, M. Lucas, P. Claus, 2010, "High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH₃-SCR catalyst-Part I: V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts", Appl. Catal. B: Environ. Vol. 95. pp. 39-47.
6. K. C. Oh, C. K. Seo, S. C. Ko, C. B. Lee, D. J. K, 2012, "Improvement of Low Temperature Activity using Extrusive SCR Catalysts" KSAE12-B0099.