

가정·산업 보일러용 수소-선택적인 촉매환원 촉매의 유해가스 저감 특성

Characteristics of Harmful gases of H₂-SCR Catalysts for Domestic and Industrial Boilers

서충길*†

Choong-Kil Seo*†

(Received 13 July 2021, Revision received 5 August 2021, Accepted 5 August 2021)

Abstract : Regulations on automobiles, construction machinery, ships and domestic boilers are being strengthened. This study is fundamental research to reduce the harmful gases emitted from domestic and industrial boilers using clean energy hydrogen (H₂). The de-NO_x/CO performance of the catalyst supported by a noble metal Pt and the support TiO₂ was improved. In consideration of the improvement of the harmful gas reduction performance and the economic feasibility of the catalyst, the loading amount of Pt was appropriately 0.5 wt%. The 0.5Pt-2CeO₂/TiO₂ catalyst showed about 50% higher NO_x conversion rate at 75°C and 20% higher than the 0.5Pt/TiO₂ catalyst (STD), and the NO_x conversion rate was improved up to about 70% even at a low temperature of 100°C. The reason for this is that the dispersion of the noble metal was improved when an appropriate amount of CeO₂ was loaded. Moreover, catalyst activity was improved by taking on the role as an oxygen storage material (OSC).

Key Words : Boiler, Catalyst, NO_x, Selective catalytic reduction, TiO₂

1. 서 론

최근에 COVID-19 전염병과 더불어 미세먼지, 황사 등으로 대기질이 악화되어 생활 속 고통이 심화되고 있다. 자연의 무분별한 개발과 산업화의 가속화 및 화석연료 사용이 증가함이기 때문이다. 지구온난화, 지구환경 폐해 등 이에 대한 문제가 계속적으로 제기되어 왔지만 이를 해결하기 위해서는 제도 강화, 기술 혁신 및 화석연료 사용용 줄이는 종합적인 대책이 필요할 것 같다. 전 글로

별적으로 탄소 제로화 시대를 준비하기 위해 친환경자동차(EV, FCEV) 개발과 상용화가 서서히 진행되고 있다. 하지만 인프라와 차량 비용 및 화재 등 기술 완성도가 확보되지 않은 문제로 인하여 개선되어야 점이 많다. 아직까지도 내연기관이 차지하는 비중은 약 90%를 넘는 상황에서 미세먼지 및 대기환경 오염과 인체의 유해성으로 인하여 대기환경규제가 엄격해지고 있다. 자동차, 건설기계, 선박 및 가정용 보일러에 대한 규제가 강화되고 있으며, 최근에는 대기관리권역 전국 확대

*† 서충길(ORCID:<https://orcid.org/0000-0003-2205-2111>) : 교수, 호원대학교 기계자동차공학과
E-mail : ckseo@howon.ac.kr, Tel : 063-450-7215

*† Choong-Kil Seo(ORCID:<https://orcid.org/0000-0003-2205-2111>) : Professor, Department of Mechanical & Automotive Engineering, Howon University.
E-mail : ckseo@howon.ac.kr, Tel : 063-450-7215

로 지역 맞춤형 대기질을 관리하고 있다. 특히 국가·사회적으로 문제가 되고 있는 이슈는 미세먼지와 질소산화물(NOx) 오염원이며, 이동원인 자동차보다 사용 시간이 많고 대수가 많은 난방·발전 장치의 오염물질 배출원 농도가 증가하고 있다. 최근에는 초미세먼지(PM2.5)의 유해성이 두각 되고 있다. 인구가 밀집되어 있는 서울지역의 초미세먼지의 발생 원인은 자동차보다 난방·발전 장치가 39%로 가장 높은 비중을 차지하고 있는 현실이며, 특히 가정용 보일러의 비중이 가장 높은 것으로 나타났다. 2020년 4월 3일부터 시행되는 대기환경개선에 관한 특별법 시행 규칙에 의하면, 가정용 보일러는 NOx/CO는 20/100 ppm 이하(기체연료)로 환경부 인증기준을 충족해야만 제조 및 유통이 의무화되어 친환경 보일러 개발이 지속적으로 요구되고 있다. 현재까지 NOx 저감 기술로는 SCR 촉매¹⁻⁶⁾가 연구되고 상용화되어져 왔다.

이 연구는 청정에너지 H₂를 이용하여 가정·산업용 보일러에서 배출되는 NOx, CO 및 HC의 배출가스를 5 ppm 이하로 저감하기 위한 차세대 eco-friendly De-NO_x, HC, CO(De-NHC) 촉매시스템 개발을 위한 기초연구이다.

2. 실험장치 및 방법

이 연구에 제조된 H₂-SCR⁷⁻⁹⁾ 촉매는 함침법(impregnation method)을 이용하여 제조하였다. 제조한 SCR 촉매의 코팅량은 약 100 g/L이며, 담체(substrate, 400CPSI: Cell Per Square Inch)에 소정의 촉매와 조촉매를 물질을 담지하였고, 500°C에서 3 hr 동안 공기로 소성하였다. H₂ 5%, 400°C에서 1 hr 환원 처리하였다.

Fig. 1은 촉매에 사용되는 두 종류의 지지체(support)를 형상을 나타내며, 귀금속 2 wt%Pt를 담지한 SEM/TEM 이미지를 나타내고 있다. TiO₂는 열적으로 1,843°C에서 용융되며 약 20~100 nm급의 입자 크기로 원형과 각이 진 형상을 나타내며 평균 30 nm급의 입자크기를 나타내고 있다. 열적 내구성이 강한 Al₂O₃는 무정형의 형상으로 약 20~50 nm 사이이며, 두 종류의 지지체에 약

10 nm 이하로 주촉매 Pt가 잘 분산되어 있다. 촉매는 BET 비표면적이 크고 pore size가 작으면 전반적으로 촉매활성이 향상될 수 있다.

Fig. 2는 두 종류의 지지체의 SEM-EDX spectra이다. 주피크와 보조피크를 통하여 TiO₂와 Al₂O₃가 H₂-SCR 촉매의 지지체임을 확인 할 수 있다. Fig. 3은 2 wt%Pt가 담지된 두 종류 지지체의 XRD spectra이다. Pt 담지량은 소량이므로 주피크와 보조피크를 확인할 수 없다. TiO₂는 아나타제 결정구조를 이루고 있으며, Al₂O₃는 γ -Al₂O₃ 구조로 결정에 따라 촉매의 활성에 영향을 미칠 수 있다. Fig. 4는 두 종류 지지체에 따른 H₂-TPR 거동을 나타내고 있다. 실험조건은 500°C에서 3hr 동안 공기에서 소성(calcination)한 촉매 파우더에 BEL-CAT(H₂-TPR) 분석기에 H₂ 5%/Ar을 50~1,000°C까지 분당 10°C 상승시켜 거동을 파악하였다. 250, 550°C에서 발생된 피크는 Pt⁴⁺, Pt²⁺가

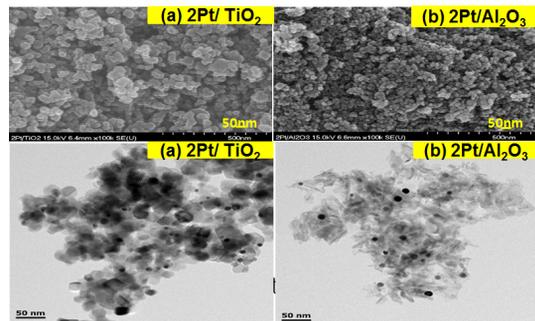


Fig. 1 SEM/TEM image of two type supports

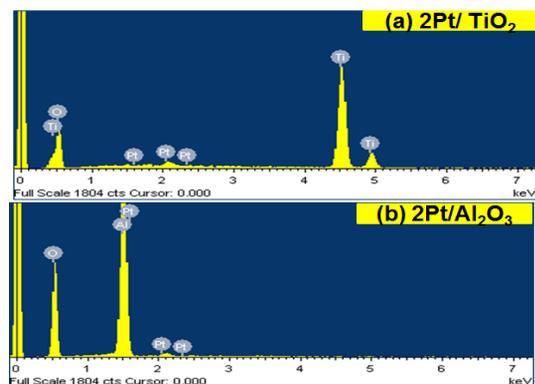


Fig. 2 SEM/EDX spectra of two type supports

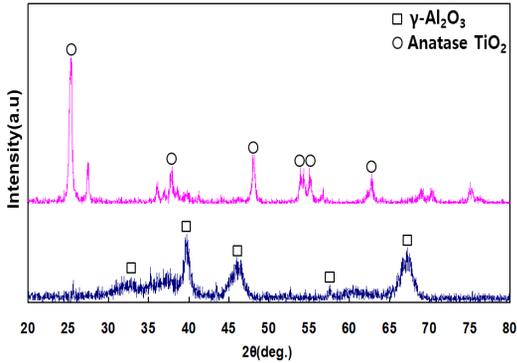


Fig. 3 XRD-spectra of two type supports

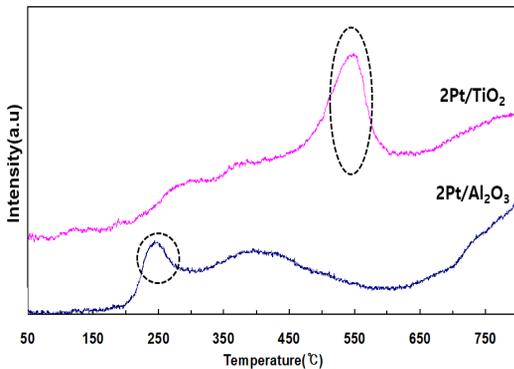


Fig. 4 H₂-TPR profile according to two type supports

metallic Pt로 환원되었다고 판단된다. PtO의 화합물보다는 metallic Pt가 촉매 활성을 촉진시킬 수 있다.

Table 1은 H₂-SCR 촉매의 de-NOx/CO 성능 평가를 위한 모델가스조건²⁾이며, 촉매온도는 75~350°C 정상상태(steady state) 조건에서 5분을 유지하면서 de-NOx/CO 성능을 측정하였다. 촉매의 2차원 표면 분석은 주사전자현미경인 SEM(JSM-7500F+EDS (Oxford) 분석기를 이용하였다. SCR 촉매 물질의 형상과 사이즈를 분석하기 위해 TEM(JEM-2000FX II (200 kV), JEOL)을 이용하였다.

SCR 촉매의 유해가스 정화성능은 식 (1)과 같이 계산하였으며, 촉매 반응 후의 가스 성분은 가스분석기(Vario Plus Industrial, MRU Instruments, Inc.)를 이용하여 1초 간격으로 정량적으로 측정하였다.

Table 1 Model gas components for evaluation the performance of H₂-SCR catalysts

Gas components	Concentration
NO(ppm)	500
CO(ppm)	700
O ₂ (%)	5
H ₂ (ppm)	10,000 ppm
H ₂ O(%)	1.5
N ₂	Balance
SV(h ⁻¹)	28,000

NOx conversion(%)

$$= (\text{NOx}_{in} - \text{NOx}_{out}) \times 100 / (\text{NOx}_{in}) \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 지지체와 주촉매의 영향

가정·산업용 보일러의 배출가스 온도는 낮아(90~100°C) 유해한 배기가스를 5 ppm 이하로 저감시키기 위해서는 저온활성이 좋은 촉매를 개발해야 한다. 주촉매는 귀금속 Pt와 여러 전이금속을 2 wt% 첨가하였고, 지지체(TiO₂, Al₂O₃)는 두 종류를 이용하여 촉매를 제조하여 de-NOx/CO 성능을 평가하였다. Fig. 5는 De-NHC 촉매의 제안하는 유해가스 저감 메커니즘을 나타내고 있다. 작동원리는 소유량의 액상 직수(H₂O)를 수전해 장치를 이용하여 기상의 H₂와 O₂로 기화시킨다. 가정·산업용 보일러 배출되는 유독성 가스의 농도에 맞게 H₂를 유량제어장치와 솔레노이드 전자석밸브 등을 이용하여 정상적인 유동(Steady state)으로 H₂를 공급한다. Zone coating한 촉매의 전단에는 H₂를 이용하여 NOx, CO를 저감시키며, 후단에 있는 HC는 최소량의 저귀금속 Pd/금속 촉매를 이용하여 NOx, HC, CO를 저감시키며, 식 (2)~(4)는 H₂-SCR 화학반응식을 나타내고 있다. Fig. 6은 Al₂O₃ 지지체 기반의 8종의 H₂-SCR 촉매의 de-NOx/CO 성능을 나타내고 있다. Al₂O₃ 기반에 주촉매 영향을 살펴보면, 1. 2Pt/Al₂O₃ 촉매는 약 50°C에서 활성이 되어 75°C, 100°C에서 40%, 70%

de-NOx 성능을 나타내고 있다. Ni와 Co가 담지된 H₂-SCR 촉매가 중온에서 약 20% 수준의 de-NOx 성능을 나타내고 있으며, CO 가스 저감 또한 1. 2Pt/Al₂O₃ 촉매가 저온 100℃에서 80%의 CO 전환율을 나타내고 있다.

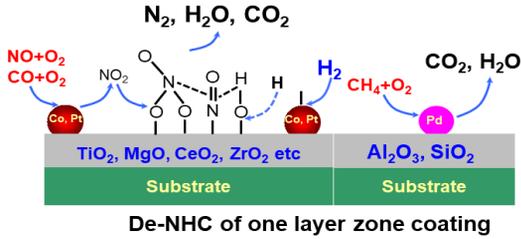
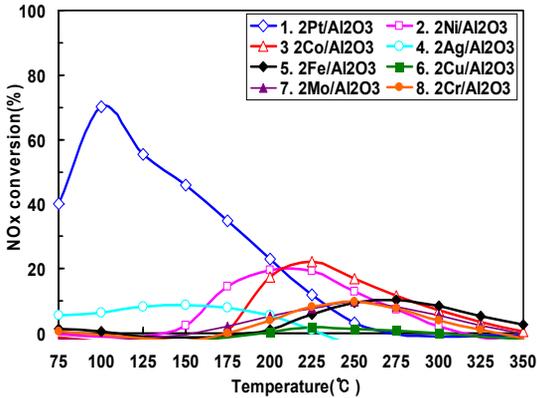
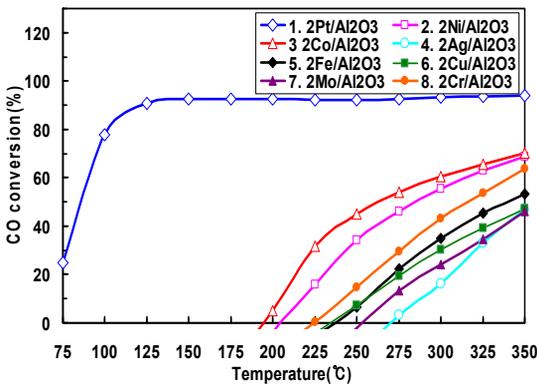


Fig. 5 Proposed mechanism of De-NHC catalyst

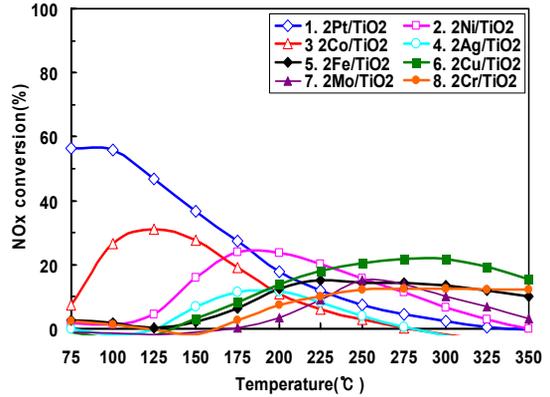


(a) De-NOx

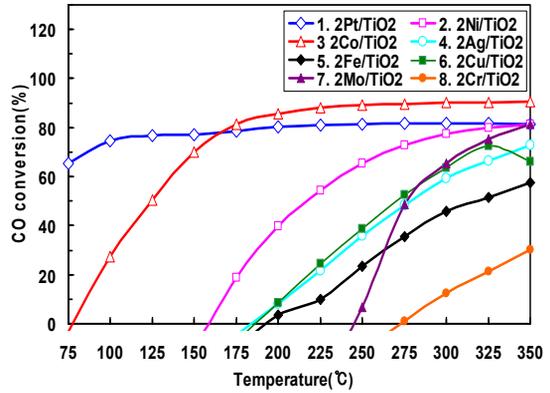


(b) De-CO

Fig. 6 Conversion rate according to Al₂O₃ support



(a) De-NOx



(b) De-CO

Fig. 7 Conversion rate according to TiO₂ support

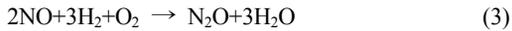
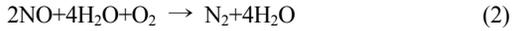
Fig. 7은 TiO₂ 지지체 기반의 H₂-SCR 촉매의 de-NOx/CO 성능을 나타내고 있다. 1. 2Pt/TiO₂ 촉매는 75℃에서 57%, 100℃에서 57%의 가장 de-NOx 성능이 높고, 중·고온으로 갈수록 de-NOx 성능이 저감되고 있다.

활성이 높은 환원제 H₂는 저온에서 NOx를 저감시키는 능력이 탁월하며 배기가스 온도가 낮은 보일러용 촉매시스템에 적용하기에 적합하다.

산화성이 강한 코발트(Co)가 첨가된 3. 2Co/TiO₂ 촉매는 125℃ 온도에서 30%의 de-NOx 성능을 나타내며, 2. 2Ni/TiO₂ 촉매는 175℃에서 약 26%의 NOx 저감 성능을 나타내고 있다.

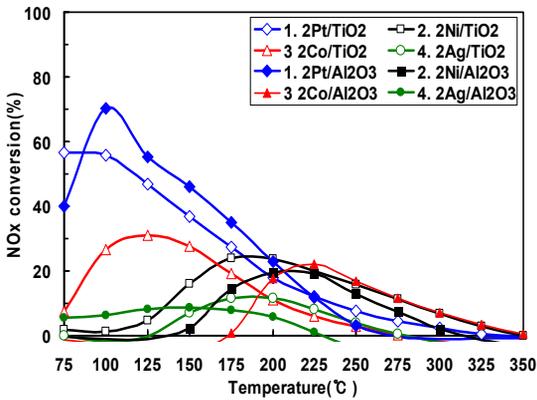
Fig. 8은 De-NOx/CO 성능이 높은 4종의

H₂-SCR 촉매의 지지체에 대한 특성을 나타내고 있다. 전반적으로 귀금속 Pt가 담지되며, 지지체는 TiO₂가 담지된 H₂-SCR 촉매가 전반적으로 de-NO_x/CO 성능이 향상되었다. TiO₂는 환원성능이 큰 촉매물질로 NO_x와 CO 저감에 반응속도를 향상시키기 때문이다.

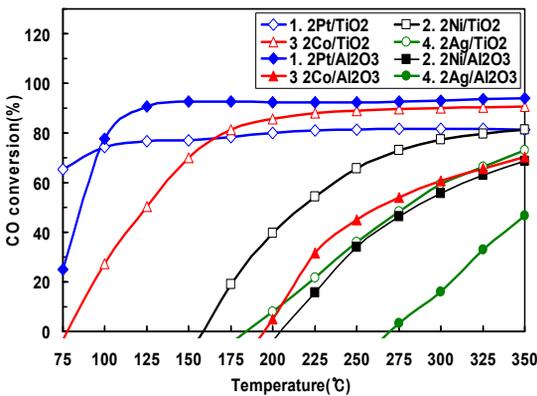


3.2 귀금속 담지량과 조촉매 영향

Pt는 산화능력이 큰 물질로서 귀금속으로 촉매 비용을 고려할 때 최소량이 담지되어야 하고, 활성이 좋은 저가 금속으로 대체되어야 한다. Fig. 9는 Al₂O₃ 기반에 귀금속 Pt 담지량에 따른 유해가스 전환율을 나타내고 있다. Pt 담지량이 큰 3. 2Pt/Al₂O₃ 촉매가 저온활성이 향상되며, 중-고온으로 갈수록 de-NO_x 성능이 감소하는 경향을 나타내고 있다. De-CO 성능 또한 Pt 담지량이 큰 촉매가 전체온도에서 CO 정화성능이 향상되고 있다. 특히 귀금속 담지량이 증가하면 저온활성이 크고, 중-고온으로 갈수록 de-NO_x 성능은 감소하는 경향을 나타내고 있다.

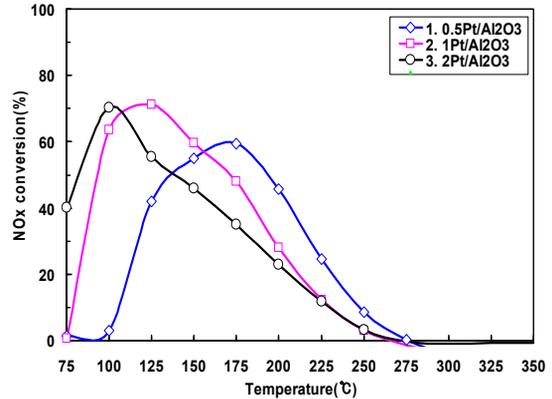


(a) De-NO_x

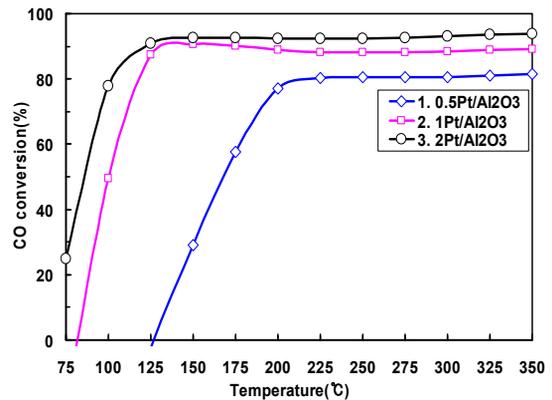


(b) De-CO

Fig. 8 Conversion rate of a catalyst with good activity according to the type of support



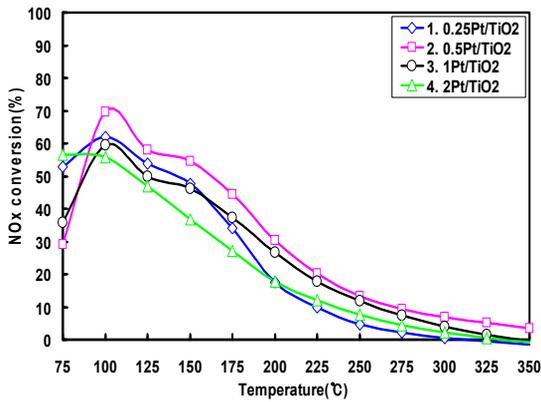
(a) De-NO_x



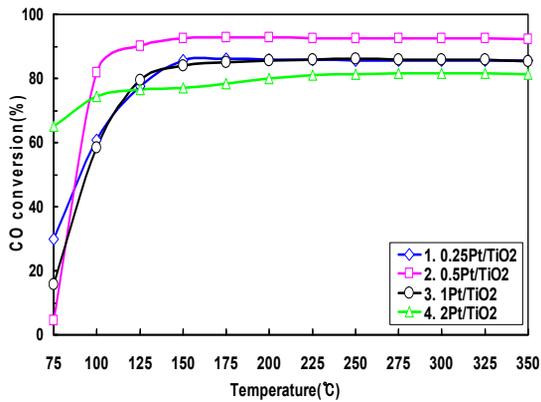
(b) De-CO

Fig. 9 Conversion rate according to Pt loading amount based Al₂O₃

Fig. 10은 Al₂O₃ 지지체보다도 De-NO_x/CO 유해 가스 정화성능이 높은 TiO₂ 지지체 기반에 귀금속 담지량에 따른 De-NO_x/CO 성능을 나타내고 있다. 전반적인 경향은 2. 0.5Pt/TiO₂ H₂-SCR 촉매가 100°C 에서 약 70%, 200°C 이하에서는 약 32%를 나타내고 있으며, window 또한 넓게 분포하고 있다. Fig. 10(b)에서 4. 2Pt/TiO₂ 촉매가 75°C 에서 65%의 CO 정화성능을 나타내지만, 전반적인 경향은 2. 0.5Pt/TiO₂ 촉매가 100~350°C 까지 CO 유해가스 전환율이 가장 높고 window가 가장 넓다. 이는 적정량의 귀금속이 담지되면 분산도와 촉매 활성이 향상되어 de-NO_x/CO 성능을 향상시킨다. 유해가스 저감 향상과 촉매의 경제성을 고려한다면 귀금속 Pt는 0.5 wt%가 적절하다고 판단한다.

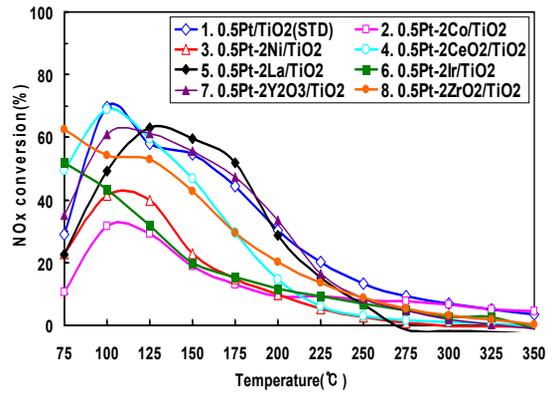


(a) De-NO_x

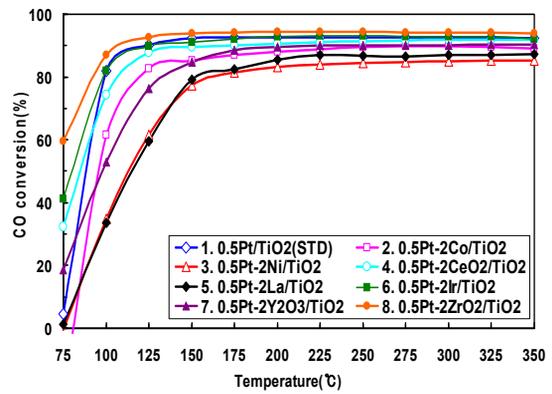


(b) De-CO

Fig. 10 Conversion rate according to Pt loading amount based TiO₂



(a) De-NO_x



(b) De-CO

Fig. 11 Conversion rate according to the promoter

Fig. 11은 저온활성을 개선을 위하여 0.5Pt/TiO₂ (STD) 기반에 조촉매(Promoter) 7종을 첨가하여 유해가스 de-NO_x/CO 성능을 나타내고 있다. 4. 0.5Pt-2CeO₂/TiO₂ 촉매는 75°C 에서 약 50%로 1. 0.5Pt/TiO₂ 촉매(STD)보다 20% 높고, 100°C 에서도 약 70% 수준으로 저온에서 활성이 개선되었다. 적정량의 CeO₂가 담지되면 귀금속 분산도 향상과 산소흡장물질(OSC)으로써 촉매의 활성을 향상시키기 때문이다. De-CO 성능에서도 STD와 CeO₂가 담지된 H₂-SCR 촉매는 동일한 경향을 나타내고 있으며, ZrO₂가 담지된 8. 0.5Pt-2ZrO₂/TiO₂ 촉매는 저온활성 개선과 전 온도영역에서 de-CO 성능이 향상되었다. ZrO₂는 열적내구성 향상과 촉매의 산점의 세기를 크게 할 수 있으므로 촉매 성능을 향상시킬 수 있다.

4. 결 론

가정·산업용 보일러용 H₂-SCR 촉매의 유해가스 저감 특성을 파악한 결과는 다음과 같다.

1) 귀금속 Pt가 담지되며, 지지체는 TiO₂가 담지된 촉매가 de-NO_x/CO 성능이 향상되었다. TiO₂는 환원성능이 큰 촉매물질로 NO_x와 CO저감에 반응속도를 향상시키기 때문이다.

2) 2. 0.5Pt/TiO₂ H₂-SCR 촉매가 100℃에서 약 70%, 200℃ 이하에서는 약 32%를 나타내고 있으며, window 또한 넓게 분포하였으며, 유해가스 저감 성능 향상과 촉매의 경제성을 고려한다면 귀금속 Pt는 0.5 wt%가 적절하다.

3) 4. 0.5Pt-2CeO₂/TiO₂ 촉매는 75℃에서 약 50%로 1. 0.5Pt/TiO₂ 촉매(STD)보다 20% 높고, 100℃에서도 약 70% 수준으로 저온활성이 되었다.

4) ZrO₂가 담지된 8. 0.5Pt-2ZrO₂/TiO₂ 촉매는 저온활성개선과 전 온도영역에서 de-CO 성능이 향상되었으며, ZrO₂는 촉매의 산점의 세기를 향상시키기 때문이다.

후 기

이 연구는 호원대학교 교내연구비로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

References

1. C. K. Seo, 2021, "Effect on TiO₂ Addition of the Durability of Cu-SCR Catalysts for Nitrogen Oxide Reduction", *Journal of Power System Engineering*, Vol. 25, No. 1, pp. 70-77. (DOI:10.9726/kspse.2021.25.1.070)
2. J. W. Yoon, F. R. Xu and S. H. Jung, 2019, "Numerical Analysis for temperature distributions of SCR in Kaya ship", *Journal of the Korean Society for Power System Engineering*, Vol. 23, No. 1, pp. 63-69. (DOI:10.9726/kspse.2019.23.1.063)

3. F. Birkhold, U. Meingast, P. Wassermann and O. Deutschmann, 2007, "Modeling and Simulation of the Injection of Urea-water-solution for Automobile SCR De NO_x-systems", *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 70, No. 1-4, pp. 119-127. (DOI:10.1016/j.apcatb.2005.12.035)
4. L. Xuesong, W. Xiaodong, W. Duan and S. Lei, 2016, "Modification of Cu/ZSM-5 with CeO₂ for Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia", *Journal of Rare Earths*, Vol. 34, No. 10, pp. 1004-1009. (https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60127-8)
5. C. K. Seo, 2020, "Promoter Research for Improving the Durability of Thermal Aging and Coking of Commercial Chabasite SCR Catalysts", *Journal of Power Engineering*, Vol. 24, No. 5, pp. 32-40. (DOI:10.9726/kspse.2020.24.5.032)
6. T. Usui, Z. Liu, S. Ibe, J. Zhu, C. Anand, H. Igarashi, N. Onaya, Y. Sasaki, Y. Shiramata, T. Kusamoto and T. Wakihara, 2018, "Improve the Hydrothermal Stability of Cu-SSZ-13 Zeolite Catalyst by Loading a Small Amount of Ce", *ACS Catalysis*, Vol. 8, No. 8, pp. 9165-9173. (DOI:10.1021/acscatal.8b01949)
7. S. S. Kim, H. J. Choi and S. C. Hong, 2010, "A Study on Reaction Characteristics of H₂ SCR using Pt/TiO₂ Catalyst", *Applied Chemical Engineering*, Vol. 21, No. 1, pp. 18-23.
8. S. S. Kim and S. C. Hong, 2010, "The Effect of CO in the Flue Gas on H₂ SCR", *Applied Chemical Engineering*, Vol. 21, No. 4, pp. 391-395.
9. J. Kim, K. Ha and G. Seo, 2014. "Selective Catalytic Reduction of NO by H₂ over Pt-MnO_x/ZrO₂-SiO₂ Catalyst", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 52, No. 4, pp. 443-450. (DOI:10.9713/kceer.2014.52.4.443)