

H₂-SCR 촉매의 NO_x와 CO 저감 성능에 관한 ZrO₂와 La의 영향

Effect of ZrO₂ and La on the NO_x and CO Reduction Performance of H₂-SCR Catalyst

서충길*†
Choong-Kil Seo*†

(Received 12 July 2022, Revision received 17 August 2022, Accepted 18 August 2022)

Abstract : This study is to improve the reduction performance of NO_x and CO harmful gases and to investigate effect of ZrO₂ and La on the NO_x and CO reduction performance of H₂-SCR catalyst. A model gas reactor was used, and catalyst temperature was tested in a steady state. The 0.5Pt-2CeO₂-2ZrO₂/TiO₂ catalyst had high de-NO_x performance and showed a wide window distribution in the temperature range from 125°C to 255°C. When an appropriate amount of ZrO₂ was supported, the de-NO_x performance was improved by preventing oxidation at medium temperature of the reducing agent, H₂. It became active from the catalyst with a small amount of La supported, and the de-NO_x performance was improved in the temperature range from 175°C to 200°C. In the H₂-SCR catalyst to which the additive catalysts (ZrO₂, La) were added, the reaction rate was lowered, and the temperature of the gas discharged from the internal combustion engine must be considered. Since a large amount of coating may lower the catalyst dispersion of noble metals pt, the optimal coating amount should be studied in consideration of catalyst cost and performance.

Key Words : Catalyst, NO_x, Selective catalytic reduction, Carbon monoxide, ZrO₂

1. 서 론

지구온난화와 인체의 유해성을 야기하는 화석 연료의 폐해성이 문제가 되면서 전 세계적으로 탄소중립 정책을 추진하고 있다. 전기차 및 수소차로 파워트레인이 전환되고 있으나, 아직까지도 90% 이상이 내연기관 자동차가 담당하고 있다. 자동차, 건설기계, 선박 및 가정용 보일러에 대한 규제가 강화되고 있다. 특히, 디젤엔진에서 배출되는 가스 중 발암물질이며, 미세먼지를 야기시키

는 물질은 질소산화물(NO_x)이다. 이에 대한 저감 후처리 촉매로는 SCR¹⁻⁶⁾ 촉매가 연구되고 상용화되었다. 미래는 수소경제가 도래하며 가장 청정한 에너지원인 수소(H₂)를 생성시키고 활용하는 기술이 각광을 받을 것이라 전망이 되며 이에 관한 연구는 중요하고 의의가 있다. 지금까지 수소를 이용하여 유해가스를 저감시키는 H₂-SCR⁷⁻¹¹⁾ 촉매에 대한 연구가 이루어졌다. 그러나 기존의 SCR 촉매는 저온에서 활성화되지 않아 배출되는 유해가스의 저감이 어려웠다. 하지만 친환경에너지원인

*† 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

H₂를 이용하여 저온에서 NO_x, CO 가스를 저감시킬 수 있다면 활용성이 크다. 특히 150°C 이하 배기조건인 가정-산업용 보일러 등에 적용할 수 있다.

이 연구는 NO_x와 CO 유해가스의 저감 성능을 향상시키는 것이며, H₂-SCR 촉매의 NO_x와 CO 저감 성능에 관한 ZrO₂와 La의 영향을 파악하는 것이다.

2. 실험장치 및 방법

이 연구에 제조된 H₂-SCR 촉매는 함침법(impregnation method)을 이용하여 제조하였다. SCR 촉매의 코팅량은 3종(155 g/L, 212 g/L, 276 g/L)이며, 담체(substrate, 400CPSI: Cell Per Square Inch)에 소정의 촉매와 조촉매 물질을 담지하였다. 500°C에서 3 hr 동안 공기로 소성하였고, H₂ 5%, 400°C에서 1 hr 환원 처리하였다.

Table 1은 H₂-SCR 촉매의 de-NO_x/CO 성능 평가를 위한 모델가스조건이다. Fig. 1은 H₂-SCR 촉매의 유해가스 성능을 파악하기 위한 모델가스반응장치이다. 가스 공급부, 유량 제어부, 촉매 반응부 및 분석부로 구성된다. 촉매온도는 75~350°C 정상상태(steady state) 조건에서 5분을 유지하면서 de-NO_x /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.

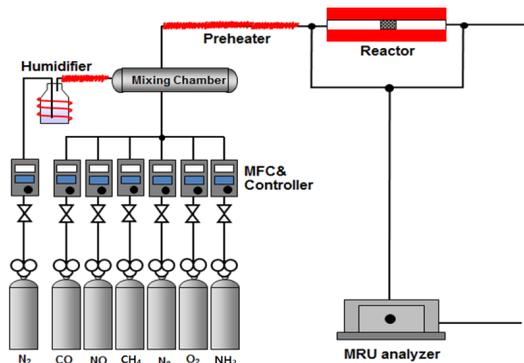


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

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 (%)	1
H ₂ O (%)	1.5
N ₂	Balance
SV (h ⁻¹)	28,000

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

$$\text{NO}_x \text{ conversion (\%)} = (\text{NO}_x \text{ in} - \text{NO}_x \text{ out}) \times 100 / (\text{NO}_x \text{ in}) \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 조촉매 ZrO₂와 La가 첨가된 H₂-SCR 촉매의 물리적인 분석

Fig. 2는 0.5Pt-2CeO₂/TiO₂ H₂-SCR 촉매에 첨가된 조촉매(ZrO₂, La)에 따른 H₂-SCR 촉매의 SEM/TEM 이미지를 나타내고 있다. 지르코늄(Zr)은 회백색 전이금속으로, 부식에 대한 저항이 강하고 중성자 단면적이 작다. 녹는점은 2,128 K, 원자들이 공유결합을 할 때, 원자가 공유전자쌍을 잡아당기는 힘의 크기인 전기음성도(electronegativity)는 1.33이다. 촉매에 ZrO₂가 첨가되면 열적내구성 확보와 산(acid)을 조절하여 촉매의 화학 반응 시 흡착의 세기를 조절할 수 있다.⁴⁾ 란타넘(La)은 가단성과 연성이 있고, 희토류 원소 중에 가장 반응성이 크다. 녹는점은 1,193 K, 전기음성도는 1.1이다. 촉매는 BET 비표면적이 크고 pore size가 작으면 전반적으로 촉매활성이 향상될 수 있다.

Fig. 3은 두 종류의 조촉매 담지량에 따른 SEM-EDX spectra이다. 주피크와 보조피크를 통해

여 ZrO_2 와 La가 H_2 -SCR 촉매에 결정화되어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 4는 두 종류의 조촉매 담지량에 따른 H_2 -TPR 거동을 나타내고 있다. 실험 조건은 $500^\circ C$ 에서 3 hr 동안 공기에서 소성 (calcination)한 촉매 파우더에 BEL-CAT(H_2 -TPR) 분석기에 H_2 5%/Ar을 $50\sim 1,000^\circ C$ 까지 분당 $10^\circ C$ 상승시켜 거동을 파악하였다. Fig. 4(a)에서 일반적으로 $250, 550^\circ C$ 에서 발생된 피크는 Pt^{4+}, Pt^{2+} metallic Pt로 환원된다. PtO의 화합물보다는 metallic 작은 입자로 잘 분산된 귀금속 Pt가 활성화 에너지가 낮으므로 촉매 활성을 촉진시킬 수 있다. 그러나 그 온도대에서 환원피크는 관찰되지 않고, $400\sim 500^\circ C$ 에서 약하게 환원피크가 발생된다. 상기의 결과들은 조촉매 ZrO_2 의 표면에서의 존재 상태에 기인된 것으로 판단한다. Fig. 4(b)의 $320\sim 420^\circ C$ 영역에서 발생된 환원피크는 La 산화물이 환원되었다고 판단한다. (e)와 (f)에서 La 담지량이 많을수록 환원 피크는 넓으나 귀금속 Pt의 환원피크는 생성되지 않는다. 조촉매(ZrO_2, La)가 첨가되면서 활성이 좋은 귀금속 Pt^{4+}, Pt^{2+} metallic Pt로의 결정보다는 PtO 화합물로 결정되었다고 판단한다.

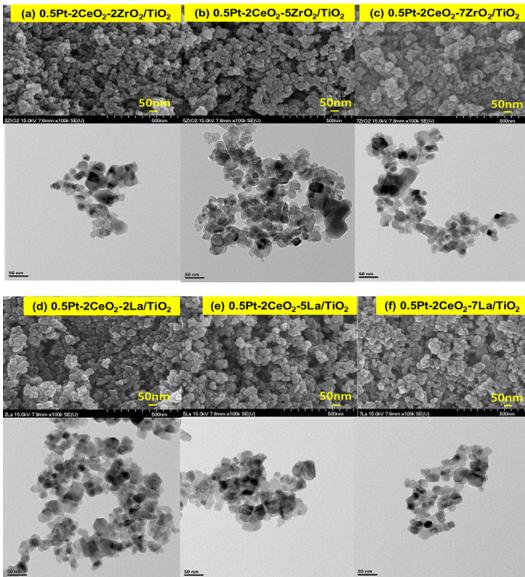


Fig. 2 SEM/TEM image according to ZrO_2 and La loading amount

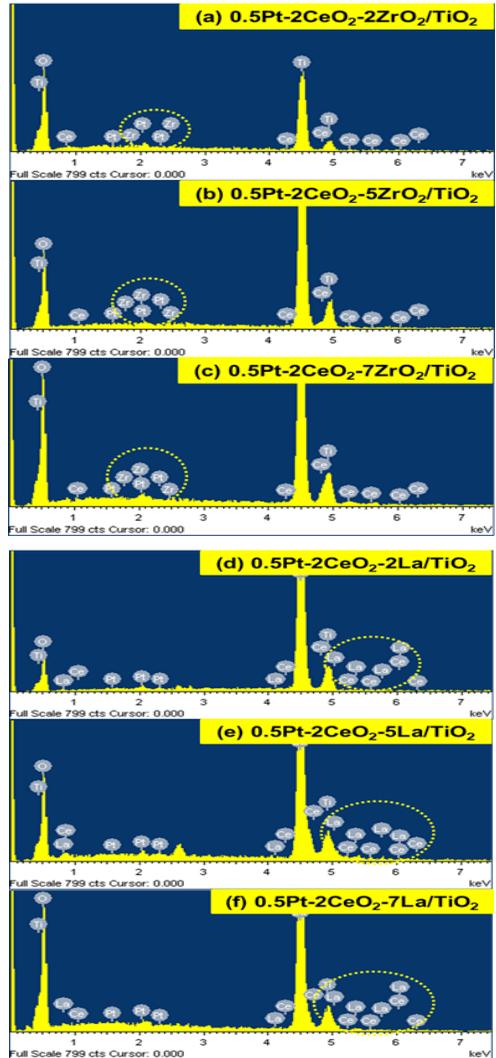
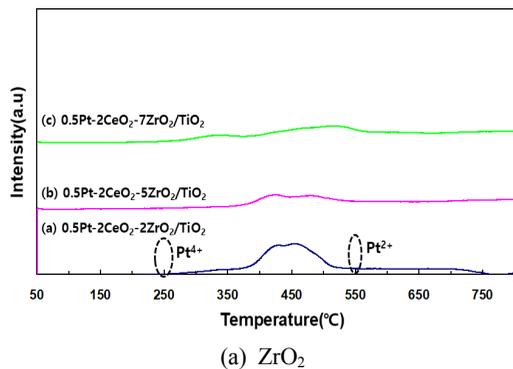
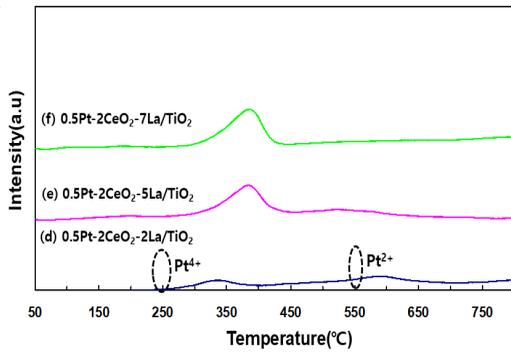


Fig. 3 SEM/EDX spectra according to ZrO_2 and La loading amount



(a) ZrO_2



(b) La

Fig. 4 H₂-TPR profile spectra according to ZrO₂ and La loading amount

3.2 조촉매 ZrO₂와 La가 NO_x와 CO 저감 성능에 미치는 영향

Fig. 5는 H₂-SCR 촉매의 유해가스 동시저감 메커니즘을 나타내고 있으며, NO 환원 반응은 식 (2), (3), CO 저감 반응은 식 (4), (5)에 나타내었다.

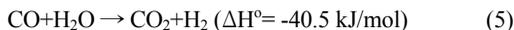
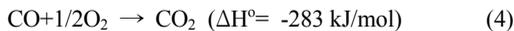
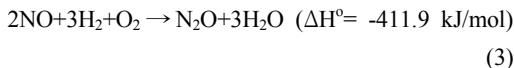


Fig. 6은 조촉매(ZrO₂, La)의 담지량에 따른 de-NO_x 성능을 나타내고 있다. 조촉매가 첨가되지 않은 0.5Pt-2CeO₂/TiO₂ H₂-SCR 촉매의 경우, 75°C, 100°C에서 NO_x 정화율은 41%, 70%를 나타내고 있다. 촉매온도 100°C 이하는 ZrO₂가 담지되지 않은 0.5Pt-2CeO₂/TiO₂ H₂-SCR 촉매의 저온활성이 가장 좋다. 산점의 세기와 열적안정성을 강화시키는 ZrO₂가 담지된 3종의 H₂-SCR 촉매는 100°C 이하의 저온활성보다는 125°C 이상에서 de-NO_x 성능이 향상되고 있다. 특히 ZrO₂ 7wt%가 담지된 0.5Pt-2CeO₂-7ZrO₂/TiO₂ 촉매는 125°C에서 60%, 150°C에서 62%의 NO_x 정화 성능을 나타내고 있다. 저온활성이 좋은 0.5Pt-2CeO₂/TiO₂ 촉매

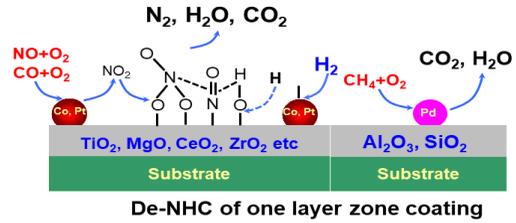
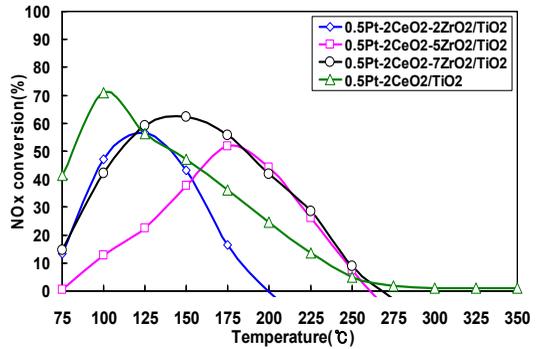
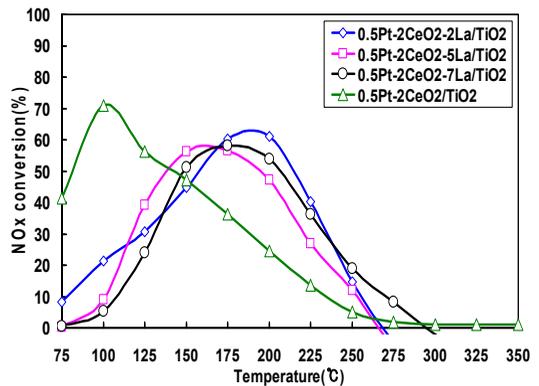


Fig. 5 Mechanism of simultaneous harmful gas reduction of H₂-SCR catalyst



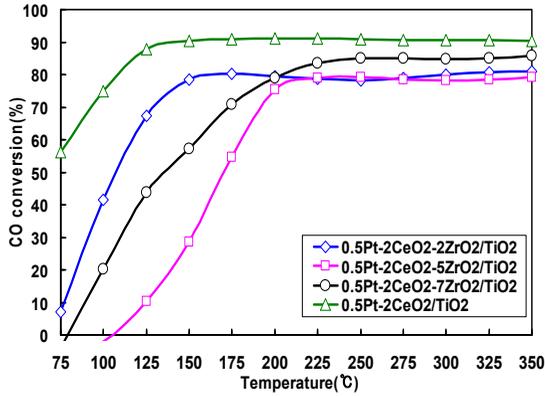
(a) ZrO₂



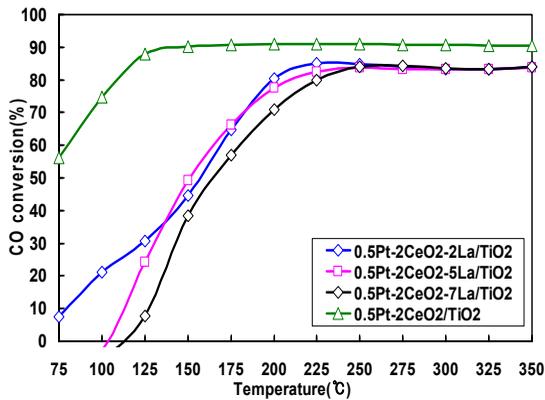
(b) La

Fig. 6 De-NO_x performance according to ZrO₂ and La loading amount of H₂-SCR catalysts

에 비해 125~255°C 온도영역에서는 NO_x 정화 성능이 향상되었고 윈도우(window)가 또한 넓게 분포하고 있다. 이는 적절량의 ZrO₂가 담지되면 중온에서 환원제 H₂가 산화되는 것을 방지하여 NO_x 정화 성능을 향상시키기 때문이다.



(a) ZrO₂



(b) La

Fig. 7 De-CO performance according to ZrO₂ and La loading amount of H₂-SCR catalysts

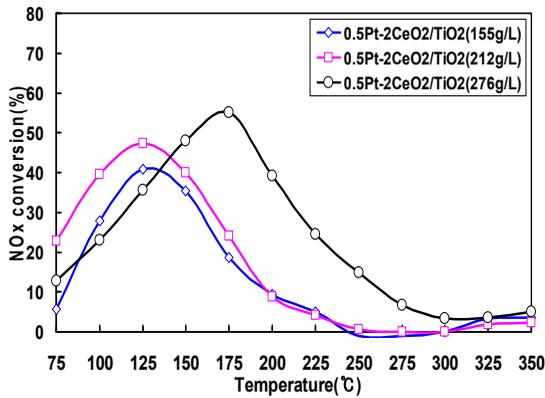
촉매제로 사용되며 전기음성도가 1.1인 란탄 (La)의 담지량에 따른 de-NO_x 성능의 경향을 살펴 보면, La가 담지되지 않은 0.5Pt-2CeO₂/TiO₂ 촉매의 저온에서의 de-NO_x 성능이 향상되고 있다. La가 담지된 H₂-SCR 촉매는 약 175°C에서 60% 수준의 NO_x 정화 성능을 나타내고 있다. 150°C에서 최고 de-NO_x 성능을 나타내는 ZrO₂가 담지된 H₂-SCR 촉매에 비해 중온에서 활성이 되며, window 또한 우측으로 이동되는 경향을 나타내고 있다. La 담지량이 작은 촉매부터 활성이 되며, 175~200°C 온도 영역대에서 de-NO_x 성능이 개선되었다. 조촉매(ZrO₂, La)가 첨가된 H₂-SCR 촉매는 100°C 이하 저온에서 활성은 향상되지 않고,

중온 이상에서 NO_x 정화 성능이 개선되었다. 조촉매 첨가로 인하여 H₂-SCR 촉매의 전체 반응속도(reaction rate)가 저하되었으며, 내연기관에서 배출되는 가스의 온도를 고려하여 조촉매 첨가는 고려되어야 한다.

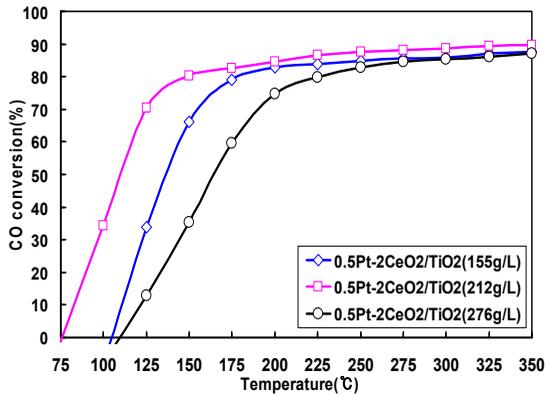
Fig. 7은 조촉매(ZrO₂, La) 담지량에 따른 de-CO 성능을 나타내고 있다. 2wt% ZrO₂가 담지된 0.5Pt-2CeO₂-2ZrO₂/TiO₂ H₂-SCR 촉매가 5, 7wt%가 담지된 SCR 촉매보다 CO 정화 성능이 향상되고 있다. 귀금속 Pt는 CO 산화에 선택도(selectivity)가 높고, 조촉매 ZrO₂가 담지되면 귀금속 응집으로 인한 분산도가 저하됨에 따라 CO 정화 성능을 향상시킬 수 없다고 판단한다. Fig. 7의 La가 담지된 H₂-SCR 촉매 또한 CO 정화 성능이 저하되고 있으며, La 담지량이 증가할수록 CO 정화 성능은 감소하는 경향을 나타내고 있다. Zr보다 La가 화학반응에 참여할 때 전자음성도(electronegativity)가 작으므로 Zr가 담지된 H₂-SCR 촉매에 비해 전반적으로 유해가스 저감 성능이 감소하는 경향을 나타냈다.

3.3 촉매 코팅양에 따른 유해가스 저감 성능

전 절에서는 H₂-SCR 촉매에 조촉매 ZrO₂와 La를 첨가하여 de-NO_x/CO 성능을 파악하였으며, 조촉매가 첨가될 경우, 저온활성 저하와 유해가스 성능 window가 우측으로 이동(shift)되는 경향을 나타냈다. Fig. 8은 0.5Pt-2CeO₂/TiO₂ H₂-SCR 촉매의 저온활성 개선 및 정화 성능 향상을 위하여 촉매 코팅양이 유해가스 저감에 미치는 영향을 파악하였다. 155 g/L로 코팅된 H₂-SCR 촉매는 125°C에서 약 40% 수준의 NO_x 저감 성능을 나타내며, 더 많은 양으로 코팅된 2종 H₂-SCR 촉매보다 성능이 낮다. 212 g/L로 코팅된 H₂-SCR 촉매는 100°C에서 약 40%, 125°C에서 약 48%의 NO_x 저감 성능을 나타내고 있으나, 촉매온도 175°C 이상은 NO_x 저감 성능이 급감하고 있다. 276 g/L로 코팅된 H₂-SCR 촉매는 저온활성은 개선되고 있지 않지만, 촉매온도 175°C에서 약 56%의 가장 높은 de-NO_x 성능을 나타내고 있으며, 또한 de-NO_x 성능의 window 폭이 넓게 확대되고 있다. 이는



(a) De-NO_x



(b) De-CO

Fig. 8 De-NO_x/CO performance according to coating amount of H₂-SCR catalysts

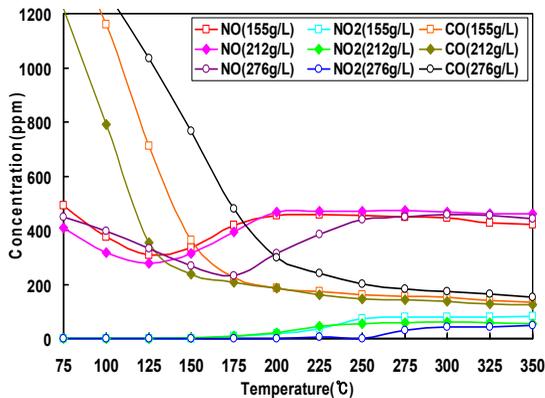


Fig. 9 Behaviour of emission gases of H₂-SCR catalysts

H₂-SCR 촉매에 코팅양이 많아지면 화학 반응하는 활성사이트가 증가하여 de-NO_x 성능을 향상시키기 때문이다. 많은 양의 코팅양은 귀금속의 촉매 분산도를 저하시킬 수 있으므로, 촉매 비용과 성능을 고려한 최적의 코팅양이 연구되어야 한다.

Fig. 8(b)에서 212 g/L로 코팅된 H₂-SCR 촉매는 125°C에서 가장 높은 약 72%의 CO 전환율을 나타내고 있다. 코팅양이 가장 많은 0.5Pt-2CeO₂/TiO₂(276g/L) H₂-SCR 촉매는 100°C 이상 온도에서 가장 낮은 CO 전환율을 나타내고 있다. 전반적으로 212 g/L로 적절하게 코팅된 SCR 촉매의 de-NO/CO 성능이 향상되었고, 276 g/L로 코팅된 H₂-SCR 촉매는 저온활성 저하와 전체 온도 영역대에서 80% 이하의 가장 낮은 CO 정화 성능을 나타내고 있다. Fig. 9는 코팅양이 다른 3종의 H₂-SCR 촉매의 배출가스의 거동을 나타내고 있다. 276 g/L로 코팅된 H₂-SCR는 175~250°C 온도 영역대에서 NO 저감 능력이 향상되고 있으며, 225~350°C 온도 영역대에서 NO₂ 배출이 작다. 이는 활성이 좋은 H₂가 온도가 상승하면 H₂O로 산화되는데, 촉매 코팅양이 많으면 촉매 활성사이트(active site)가 증가하므로, NO_x 환원능력이 향상되었기 때문이다.

4. 결론

조촉매(ZrO₂, La) 첨가에 따른 H₂-SCR 촉매의 de-NO_x/CO 성능 파악을 통하여 다음과 같은 결과에 이르렀다.

- 1) 0.5Pt-2CeO₂-7ZrO₂/TiO₂ 촉매는 125~250°C 온도영역에서 NO_x 정화 성능이 높고 window가 넓게 분포하였다. 적절량의 ZrO₂가 담지되면 중온에서 환원제 H₂가 산화되는 것을 방지하기 때문이다.
- 2) La 담지량이 작은 촉매부터 활성이 되었고, 175~200°C 온도 영역대에서 de-NO_x 성능이 개선되었다. 조촉매 ZrO₂와 La가 담지되면 Pt 분산도가 저하되므로 CO 정화 성능은 감소되었다.
- 3) 조촉매(ZrO₂, La)가 첨가된 H₂-SCR 촉매는 반응속도(reaction rate)가 저하되었고, 내연기관에서 배출되는 가스의 온도를 고려해야 한다.

4) 212 g/L로 코팅된 H₂-SCR 촉매는 100℃에서 약 40%의 NO_x 저감 성능을 나타냈고, 276 g/L로 코팅된 촉매는 175℃에서 약 56%의 가장 높은 de-NO_x 성능을 나타냈다. 활성사이트가 증가하여 de-NO_x 성능의 window 폭을 확장시켰다.

5) 촉매의 코팅양이 많아지면 귀금속의 분산도를 저하시킬 수 있으므로, 촉매 비용과 유해가스 성능을 고려한 최적의 코팅양이 연구되어야 한다.

후 기

이 연구는 호원대학교 교내연구비로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

References

1. T. Usui, Z. Liu, S. Ibe, J. Zhu and C. Anand, 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.
2. C. K. Seo, 2014, "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.
3. 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.
4. C. K. Seo, B. C. Choi, H. N. Kim, C. H. Lee and C. B. Lee, "Effect of ZrO₂ addition on de-NO_x performance of Cu-ZSM-5 for SCR catalyst", Chemical Engineering Journal, Vol. 191, No. 5, pp. 331-340. (DOI:10.1016/j.cej.2012.03.027)
5. 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)
6. 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)
7. Z. Savva, K. C. Petalidou, C. M. Damaskinos, G. G. Olympiou, V. N. Stathopoulos and A. M. Efstathiou, "H₂-SCR of NO_x on Low SSA CeO₂ Supported Pd: The Effect of Pd Particle Size", Applied Catalysis A, General, Vol. 615, No. 2, pp. 118062. (DOI:10.1016/j.apcata.2021.118062)
8. Y. Xue, W. Sun, Q. Wang, L. Cao and J. Yang, "Sparsely Loaded Pt/MIL-96(Al) MOFs Catalyst with Enhanced Activity for H₂-SCR in a Gas Diffusion Reactor under 80℃", Chemical Engineering Journal, Vol. 335, No. 11, pp. 612-620. (DOI:10.1016/j.cej.2017.11.011)
9. 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.
10. J. Kim, K. Ha and G. Seo. 2014, "Selective Catalytic Reduction of NO by H₂ over Pt-MnOx/ZrO₂-SiO₂ Catalyst", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 52, No. 4, pp. 443-450.
11. C. K. Seo, 2021, "Characteristics of Harmful gases of H₂-SCR Catalysts for Domestic and Industrial Boilers", Journal of Power System Engineering, Vol. 25, No. 4, pp. 62-68. (DOI:10.9726/kspse.2021.25.4.062)