

+선박 디젤엔진용 NOx 배출저감을 위한 SCR 시스템 상용화

양희성⁺, 성희제⁺, 고준호⁺, 이성영⁺, 박기용⁺, 박종국⁺⁺, 송석용⁺

Commercialization of SCR System for Removal of NOx from Marine Diesel Exhaust Gas

Hee-Sung Yang⁺, Hee-Je Seong⁺, Joon-Ho Ko⁺, Sung-young Lee⁺, Kee-Yong Park⁺, Jong-Kuk Park⁺⁺ and Seok-Yong Song⁺

Abstract : The International Maritime Organization announced that the regulation of nitrogen oxide put into force for vessels constructed after 2000 from May, 2005 as agenda is satisfied on May, 2004. A honeycomb-typed Pillared Inter-Layered Clay(PILC) catalyst was developed for de-NOx SCR system in 2004. This catalyst has been applied to 9H25/33 engine that is one of the main diesel engines in Engine Machinery Division of the Hyundai Heavy Industries CO., LTD. In addition, we have tried to develop better catalysts in the aspects of easy synthetic method and performance.

Key words : elective catalytic reduction(SCR), Pillared Inter-Layered Clay(PILC), Clay

1. 서 론

국제해사기구에서는 2004년 5월에 발효조건이 만족됨으로서 2000년 이후의 선박에 대한 질소산화물 규제를 2005년 5월부터 시행한다고 발표하였다. 이에 대비하여 당사에서는 중형엔진의 질소산화물 제거용 SCR 시스템을 상용화하기 위해서 2000년부터 PILC 신축매 물질 개발을 시작하여 2004년에 하니콤 코팅형 PILC 촉매를 개발 완료하였다.

본 연구에서는 현재 현대중공업 엔진사업본부의 주력기종 중의 하나인 9H25/33 엔진을 대상으로 수행한다. 이는 어떠한 설계 조건 변화에도 바로 대응할 수 있는 필요한 요소자료, 기본 및 상세 설계능력을 확보하여 사업을 진행하고자 하는 것이다.

2. 촉매 제조 물질 및 제조 방법

2.1 촉매 제조 물질

본 발명에서 타이타니아의 필러링은 일반적으로 공지된 방법에 따라 제조된다. PILC의 기초가 되는 점토물질로는 몬토릴로나이트 구조가 주를 이루는 벤토나이트인 황성화 나트륨 벤토나이트를 사용하였다. TiO₂를 생성하기 위한 전구 물질로는 TiCl₄를 사용하였으며 촉매의 이온화 및 산도를 맞추기 위해 염산을 적절한 몰비로 사용하였다.

2.2 촉매 제조 방법

촉매 제조는 우선 1.5L 정도의 증류수에 10g 정도의 벤토나이트를 넣고 잘 분산되도록 5시간 이상 교반한다. Sn-Ti-황성탄/PILC 촉매에서는 Sn의 전구체인 SnCl₄ 9.2g을 0.25L 증류수에 용해시켜 필러링 용액을 만든다. 그리고 티타늄을 필러링 하기 위해 2M 농도의 염산(HCl) 용액에 TiCl₄(사염화타이타늄)을 가하고 이 혼합물에 증류수를 천천히 가하여 최종적으로 0.1-1.0M 타이타늄 농도와 0.1-1.0M 염산 농도의 필러링 용액을 만든다. 이렇게 만들어진 각각의 용액을 상온에서 12시간 정도 숙성한 후 점토의 현탁 용액에 Ti의 필러링 용액을 먼저 천천히 가하고 다음에 Sn 필러링 용액을 천천히 넣는다. 그리고 이 현탁액을 12시간 정도 강하게 교반하여 준다. 그리고 여기에 암모니아수 0.018L를 첨가하여 pH가 9가 되도록 하였다. 생성된 촉매 슬러리를 여과하고 충분히 세척한 후 110℃ 분위기에서 건조를 수행하였다. 그리고 건조된 샘플은 2℃/min의 승온 속도로 350℃까지 천천히 온도를 상승시킨 후 350℃에서 5시간 동안 소성되었다. Sn-Ti-황성탄/PILC 담체의 경우 황성탄을 벤토나이트와 혼합하여 제조하였다.

다음으로 위에서 제조된 촉매 담체 물질에 황성물질을 담지하고 건조, 소성 및 분쇄 과정을 거친 후 코팅 슬러리를 제조한다. 다른 촉매 제조 실시예로 PILC 촉매 제조의 순서를 달리하여 제조하여 촉매의 성능을 비교할 수 있도록 하였다.

촉매의 성능을 파악하기 위하여 BET 측정과 배기가스 접촉 효율 실험을 하였다. 촉매의 내구성 실험은 당사에서 보유하고 있는 중형엔진에 실험용 시스템을 구축하여 장시간 운전을 통하여 수행하였다.

3. 결 과

3.1 촉매의 특성 분석

+ 양희성, 현대중공업 기술개발본부 산업기술연구소 에너지환경연구실, hsvang@hhi.co.kr, Tel: 052)230-3235

+ 성희제, 고준호, 이성영, 박기용, 송석용, 현대중공업 기술개발본부 산업기술연구소 에너지환경연구실

++ 박종국, 현대중공업 엔진기계사업본부 엔진기술개발부

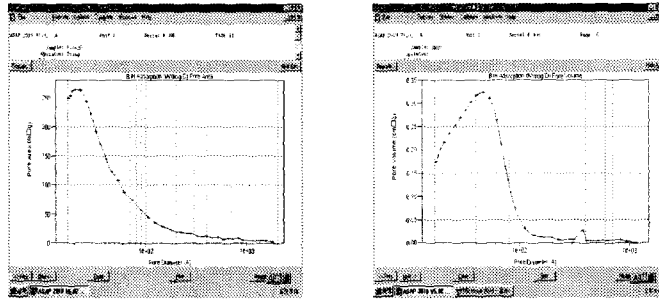


Fig. 1 BET pore size distributions of V, W, Mo/Ti-PILC and Ti-AC-PILC

Fig 1에 나타난 바와 같이 촉매 제조시 첨가제가 들어감으로 해서 비표면적 분포가 메조 영역으로 이동됨을 보였다. 일반적으로 촉매의 기공 분포가 메조 영역에 분포한 것이 배기가스중의 soot에 대한 막힘을 방지할 수 있는 것으로 알려져 새롭게 제조된 촉매가 내구성 향상에 도움이 될 것으로 예상된다.

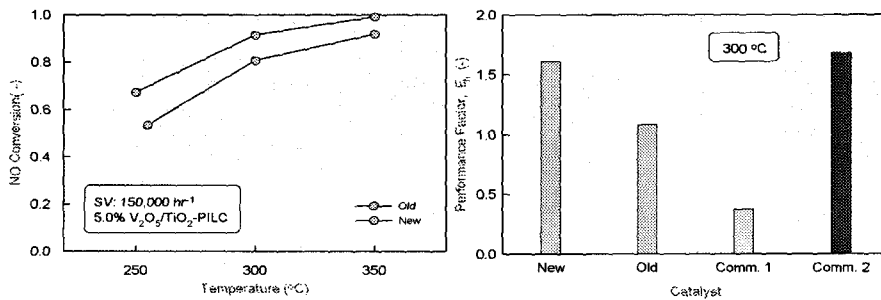


Fig. 2 De-NOx efficiency of New, Old-PILC and commercial catalysts

Fig 2는 촉매의 제조 방법을 개선하여 제조한 촉매와 일반적인 상용촉매, 개선 전 촉매에 대하여 촉매의 성능을 비교한 결과로 촉매 성능이 크게 향상된 것을 알 수 있다.

3.2 중형엔진 SCR 시스템

3.2.1 개발 촉매 및 SCR 설비

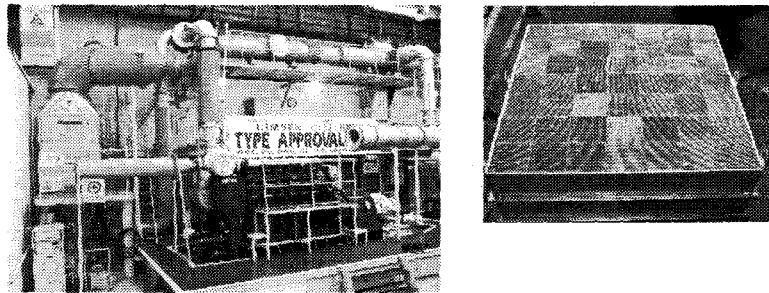


Fig. 3 SCR system and PILC catalyst of the HiMSEN engine

개발된 PILC 촉매의 성능과 내구성 평가를 위하여 fig 3과 같이 당사의 힘센엔진에 3단의 촉매층을 가지는 SCR 시스템을 제작하였다.

4. 결론

- 개발된 V, W, Mo/A-Ti-PILC 촉매와 V, W, Mo/A-Ti-B-PILC 촉매의 경우 기존의 상용촉매와 V, W, Mo/Ti-PILC 촉매와 비교해서 비표면적이 향상되고, 내구성 향상에 도움이 되는 매크로 기공의 구조가 증가하였고 또한 효율도 우수함을 보였다.
- 중형엔진용 질소산화물 제거 SCR시스템의 내구성 시험 결과 2,000시간 이상에서도 93% 이상 질소산화물 제거효율을 보였다.

참고문헌

[1] 남인식, 채호정, “선박 엔진 배기가스 중의 질소산화물 제거용 하니콤 촉매 반응기 시제품 제작”, IKI0040401, 2001.

[2] Ho Jeong Chae, In-Sik Nam and Hee Sung Yang, “Use of V₂O₅/Ti-PILC Catalyst for the Reduction of NO by NH₃”, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol 34, No 2, pp148-153, 2001.