

# Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용한 Bio HC - SCR 연구

이민주, 이혜민, 이주현<sup>†</sup>, 김진걸  
순천향대학교 나노화학공학과, Kocat<sup>†</sup>  
jgksch@sch.ac.kr

## Study for Bio HC - SCR over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

Minjoo Lee, Hyemin Lee, Juhun Lee<sup>†</sup>, Jingul Kim  
Soonchunhyang University Dept. of Chemical Engineering,  
Kocat<sup>†</sup>

### 요 약

자동차의 연소과정 후 발생하는 NO<sub>x</sub>를 제거하기 위하여 재생유(Bio-diesel)를 환원제로 사용하였으며, Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 배출가스 후처리 촉매로 사용하였다. 그에 따른 물리적 특성을 조사하고 bio-diesel 환원제의 질소산화물 제거 성능 실험을 수행하였다.

그 결과 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매계에서 최적의 Ag 담지량은 2wt%인 것으로 나타나고, 산처리된 Ag 2wt%/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 반응 온도 300℃에서 가장 높은 NO<sub>x</sub> 제거 전환율을 나타낸다.

### 1. 서론

질소산화물(NO<sub>x</sub>)은 가장 심각한 환경문제를 야기시키는 대기오염원 중의 하나로서 광화학 스모그나 산성비의 pH 저하의 원인이다. 질소산화물의 배출을 저감하는 방법에는 크게 질소산화물의 발생량을 억제하는 연소조건 변경기술인 전처리 기술과, 발생된 질소산화물을 처리하는 후처리 기술이 있다. 하지만 연소조건을 개선하는 전처리 기술은 그 방법이 한계가 있으며, 후처리 기술에 비해 질소산화물 저감효율도 많이 떨어진다. 따라서 후처리 기술개발을 중심으로 많은 연구가 진행되고 있으며 이 중에서도 건식법인 SCR(선택적촉매환원법, Selective Catalytic Reduction) 촉매기술은 질소산화물 저감에 가장 효율적인 기술로 알려져 있다. 현재까지 광범위하게 적용되고 있는 SCR 기술은 주로 암모니아를 환원제로 이용하는 NH<sub>3</sub>-SCR 기술로서 질소산화물 제거에 가장 많이 사용되고 있다. 하지만 암모니아를 환원제로 사용하는 SCR 설비는 최근 도심권에 탈질설비

를 적용할 경우, 기존 도심권 외곽에 설치되어 상대적으로 덜 민감했던 암모니아의 독성, 폭발성 및 slip 으로 인한 많은 문제의 심각성을 내포하고 있어 암모니아를 환원제로 사용하기엔 수송 및 보관, 운전상 많은 어려움이 있는 상태이다. 특히 환원제로 암모니아를 사용한 경우 암모니아의 악취 및 유독성 외에도 배기가스 내 성분 중 SO<sub>2</sub>가 산화되어 SO<sub>3</sub>가 되면서 배기가스 내 미 반응 암모니아와 반응으로 생성되는 Ammonium sulfate는 설비를 부식시켜 사용수명을 단축시키는 주요한 원인이다. 이에 NH<sub>3</sub>-SCR 기술의 문제점을 극복할 수 있는 방안으로 암모니아보다 위험성이 적은 methane, propane, propene, alcohol 등의 hydrocarbon을 환원제로 사용하여 NO<sub>x</sub> 를 저감하기 위해 1990년 이후 HC-SCR 기술에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 알칸족 탄화수소 환원제를 이용할 경우 암모니아를 환원제로 이용할 때의 문제점을 해결할 수 있는 장점을 갖고 있기 때문이다. 그러나 탄화수소를 환원제로 사용할 경우에도 열수현상, SO<sub>2</sub> 에 의한 피독현상 그

리고 부생되는 부생성물에 대한 문제점을 갖고 있다.

본 연구에서는 문헌조사를 통하여 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 선정하였고 자동차의 연소과정 후 발생하는 NO<sub>x</sub>를 자동차 배출가스 후처리장치 중 재생유를 환원제로 사용하였으며, 그에 따른 물리적 특성을 조사하고 bio-diesel 환원제의 질소산화물 제거 성능 실험을 수행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 촉매제조

탈이온수와 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합하여 slurry를 만들고 pH는 3 ~ 5로 맞춘 후 6시간동안 교반을 시킨다. AgNO<sub>3</sub>(hangyul gold, 40%)을 담지량 만큼 탈 이온수에 용해한 용액을 준비한다. 상기방법으로 소성이 끝난 담체를 건조한 후 활성성분이 용해된 용액에 함침 시킨다. 함침과정이 끝난 촉매 sample은 120℃에서 2시간 건조 후, 소성로를 이용하여 600℃에서 소성을 한다. 또한 황산 처리 촉매를 제조하기 위해서 상기 과정이 끝난 촉매를 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Aldrich, 99.8%) 시약을 이용하여 물에 대비하여 각각 0.7wt%로 제조된 용액에 함침 시킨 후 120℃에서 2시간 동안 건조의 과정을 거쳐 촉매를 제작하여 NO<sub>x</sub> 제거 성능 측정실험을 하였다.

### 2.2 반응실험

가스를 주입하기 위하여 gas cylinder 의 regulator 압력을 20psi로 조절한 후 MFC controller 를 이용하여 가스가 반응기 내부로 유입되도록 한다. 또한 환원제는 HPLC pump를 이용하여 예열장치를 통해 가스 흐름에 혼합되도록 하였다. electric heater의 controller를 조절하여 반응온도는 200 ~ 500℃ 범위에서 승온하여 실험을 하였다. 측정 전 inlet 가스 농도는 일정한 시간을 주어 일정한 농도로 유입되는지 확인한다. 온도별 outlet 가스 농도를 측정할 때는 일정한 승온 시간을 유지하여 반응온도가 안정화되도록 하였다. outlet 가스 농도 측정 시 그 평균값을 이용하여 de-NO<sub>x</sub> 성능을 산출하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 합성된 촉매의 특성 조사

#### 3.1.1 비표면적 측정(BET)

합성된 촉매의 비표면적, pore size, pore volume 및 pore surface의 분석결과를 Table. 1에 나타내었

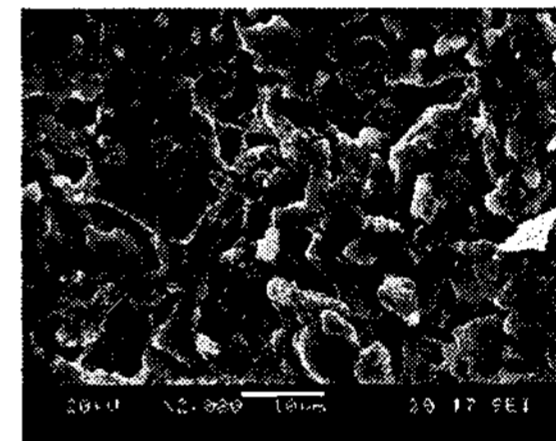
다. 2.0wt% Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 표면적은 271.71 m<sup>2</sup>/g로서 순수한 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다 감소되는 것을 확인 할 수 있었다.

Table. 1 합성된 2wt% Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 비표면적 분석

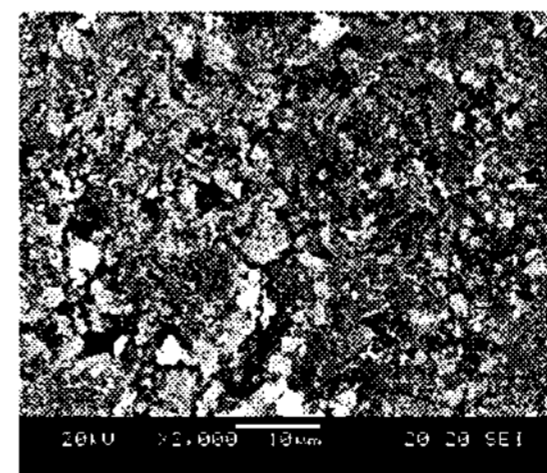
Catalyst	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Average pore diameter (Å)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Surface area of pores (m <sup>2</sup> /g)
Pure-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	298.33	60.21	0.382	310.91
2wt% Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	271.71	56.54	0.372	290.00

#### 3.1.2 전자현미경 분석(SEM, Micro scope)

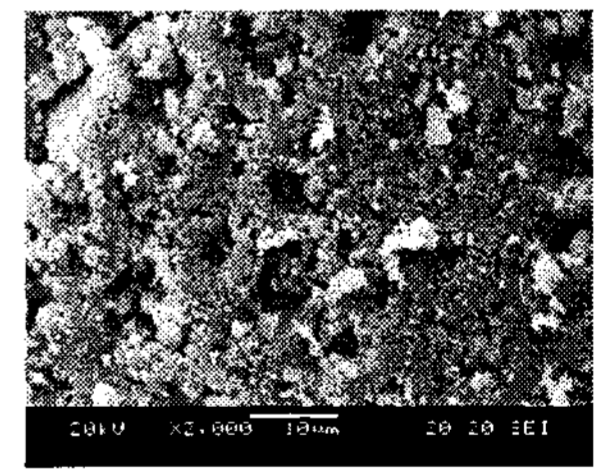
합성된 2.0/5.0wt% Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 0.7wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 처리된 2.0/5.0wt% Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 결정 크기 및 결정상을 비교하기 위해 촉매의 표면으로부터 약 1 ~ 2cm 에 위치한 외부 시편을 sampling하여 2,000배의 배율로 전자현미경 사진을 촬영하여 Fig. 1.에 나타내었다.



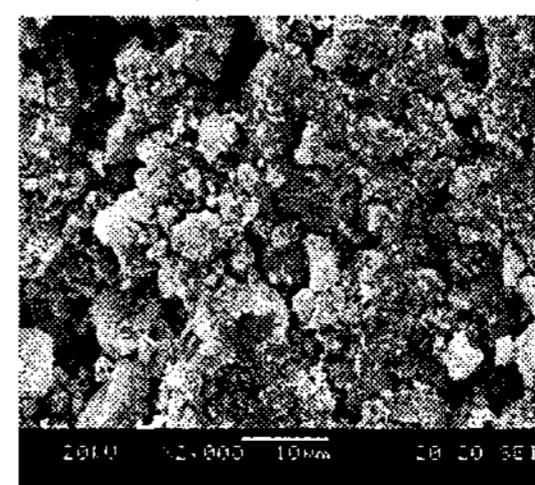
a) codierite



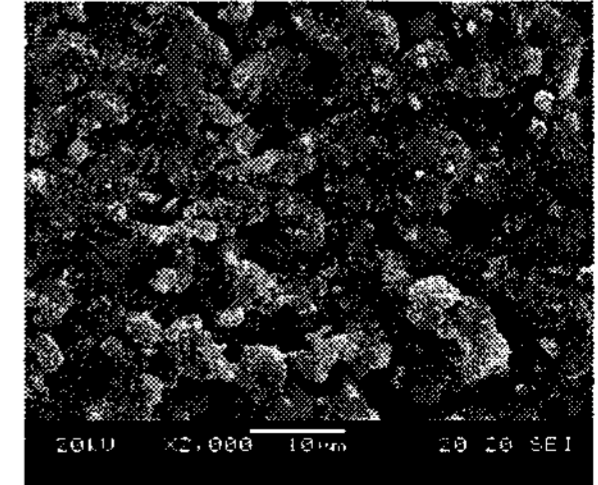
b) 2.0wt% Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



c) 2.0wt% Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



d) 5.0wt% Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



e) 5.0wt% Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Fig. 2. 합성된 촉매의 SEM 분석(X 2,000).

3.2. 합성된 촉매의 반응특성 실험

3.2.1 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 Ag 함량 및 산처리에 따른 de-NOx 제거

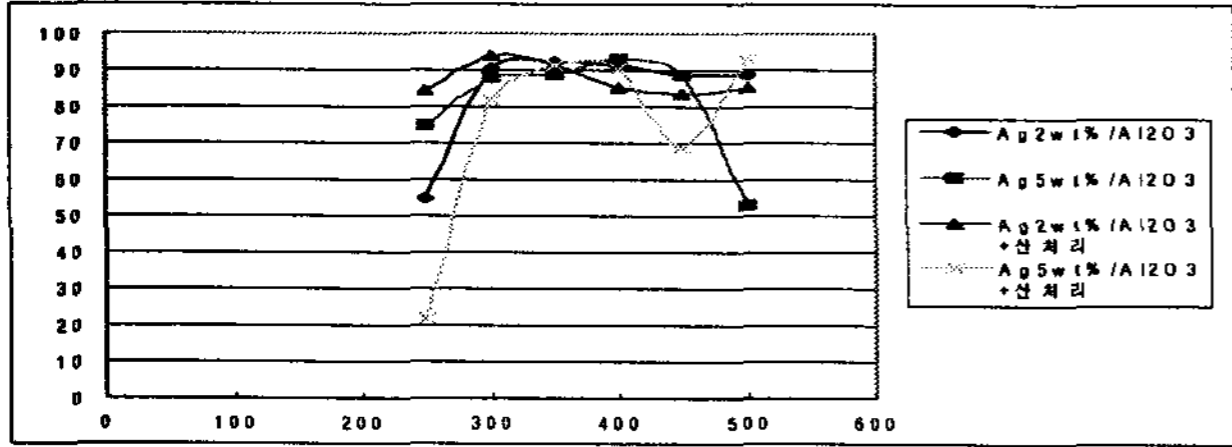


Fig. 3. Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 Ag 함량 및 산처리에 따른 De-NOx 제거

3.2.2 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 제조 특성에 따른 NOx 제거 수치

반응 온도 300-350°C 에서 NOx 제거율 90% 이상이며 질소가 700 ppm 이상으로 계산되는 것을 알 수 있다.

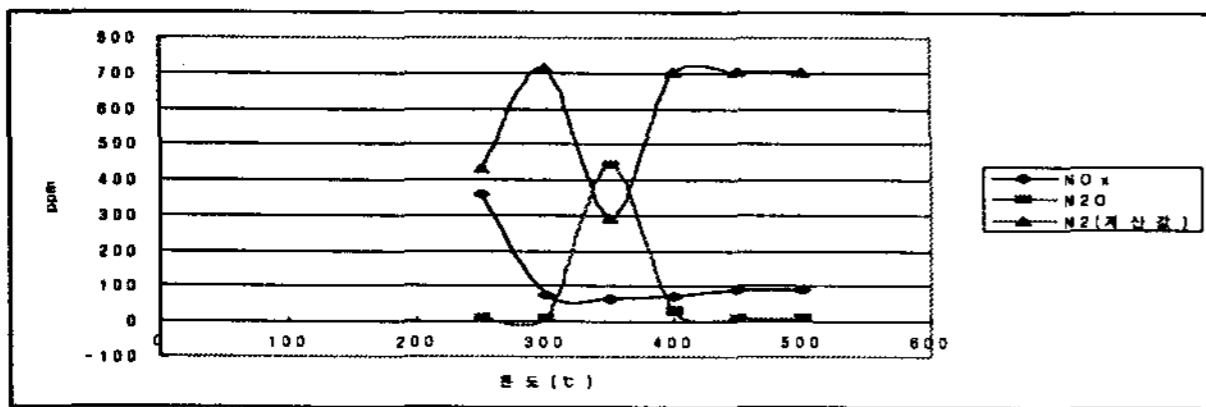


Fig. 4. Ag 2wt%/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 무처리 촉매의 NOx 제거후의 질소 수치

반응 온도 300-350°C 에서 N<sub>2</sub>O가 440ppm 생성되는 것을 알 수 있으며 계산 질소량은 400 ppm으로 나타난다. 반응온도 400-450°C 에서 NOx 제거율 90% 이상이며, 질소가 700 ppm 이상으로 계산되는 것을 알 수 있다.

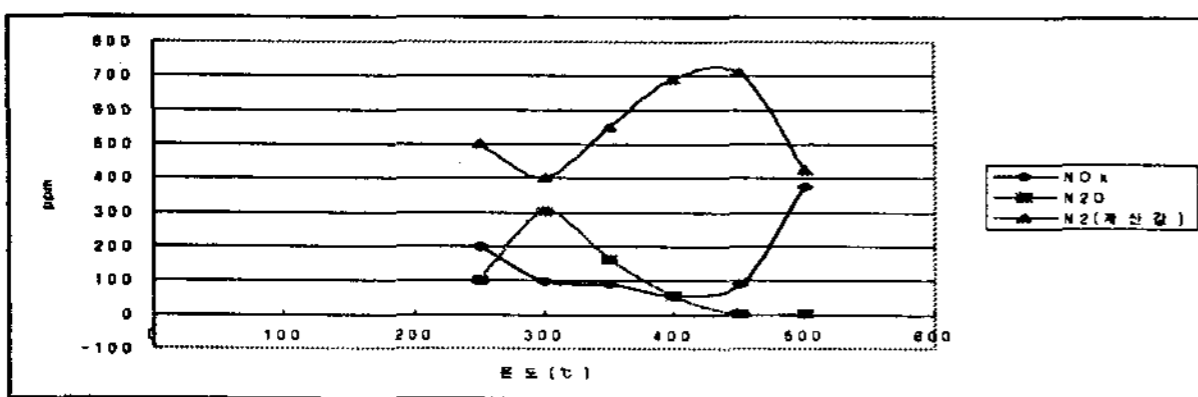


Fig. 5. Ag5wt%/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 무처리 촉매의 NOx 제거후의 질소 수치

반응온도 250-350°C 에서 NOx 제거율 90% 이상이지만 이 때 질소가 700 ppm 이상으로 계산되는 것을 알 수 있다.

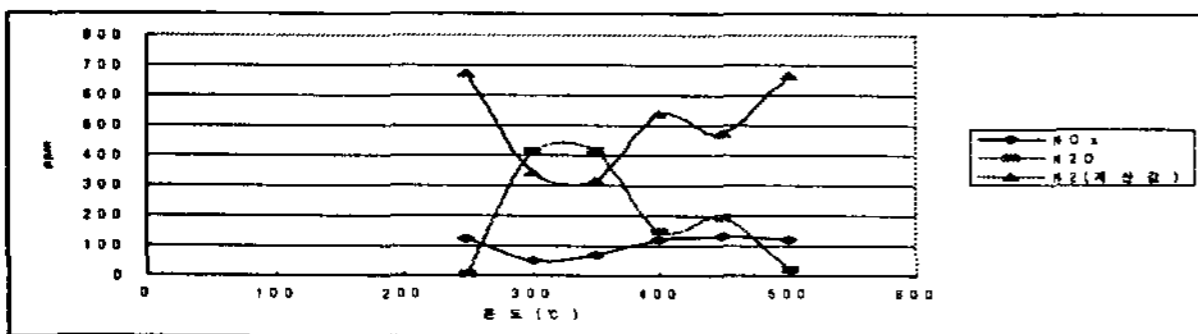


Fig. 6. Ag 2wt%/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 산처리 촉매의 NOx 제거후의 질소 수치

반응온도 300°C에서 NOx 제거율 80% 이하로 나타나며, 타 촉매와 비교 시 질소 생성량도 감소하는 것을 알 수 있다.

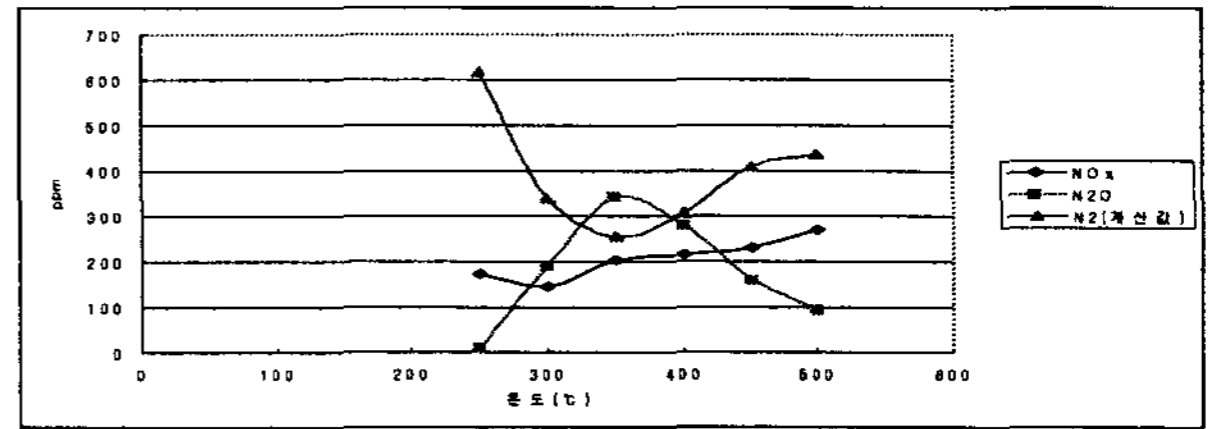


Fig. 7. Ag 2wt%/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 산처리 촉매의 NOx 제거후의 질소 수치

3.2.3 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 Ag 함량 및 산처리에 따른 CO 생성

Fig.9.은 촉매 제조 조건에 따른 반응 후 CO 생성 ppm을 나타낸다. 산처리된 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 2500 ppm 이상의 CO를 생성하며, 무처리된 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 많은 CO를 생성하는 것을 알 수 있다.

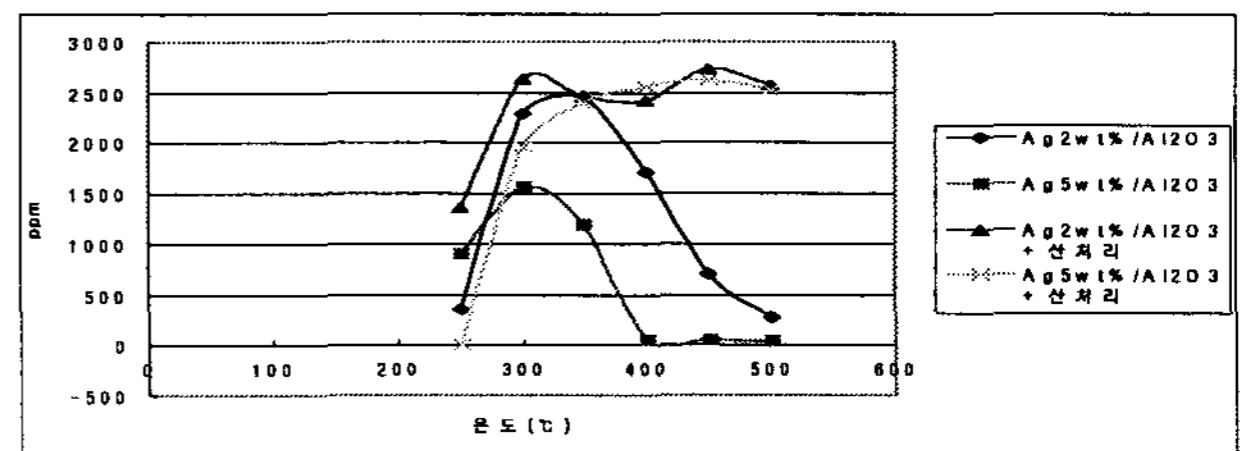


Fig.8. Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 Ag 함량 및 산처리에 따른 CO 생성

4. 결론

본 연구의 중요한 결론은 다음과 같이 요약될 수 있다.

- (1) Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매계에서 최적의 Ag 담지량은 2wt%인 것으로 나타난다.
- (2) 산처리된 Ag 2wt%/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 반응 온도 300°C에서 가장 높은 NOx 제거 전환율을 나타낸다.
- (3) 정화 후 배출되는 N<sub>2</sub>O, CO를 제거하기 위하여 미연소 후단 촉매 trap에 대한 연구가 요구된다.

참고문헌

[1] H. Hong, Q. Feng, H. Gao, and X. Yang, Appl. Catal. B, 49 (2004) p159-171  
 [2] H. Hong, Q. Feng, and K. Yoshida, Appl. Catal. B, 46 (2003), p365-370