

B-4

γ -Al₂O₃에 담지한 Pt-V-Ce 촉매상에서 CO와 C₃H₆의 산화반응에 관한 연구

A Study on the Oxidation of CO and C₃H₆ over Pt-V-Ce Catalysts supported on γ -Al₂O₃

김 태원, 이 진구, 김 재형, 정 우식, 김 경림

연세대학교 화학공학과 촉매공학실

1. 서 론

현재 대도시 대기오염은 전체 자동차의 6%(35만대)에 불과한 대형경유차에서 발생하는 오염물질이 전체 오염물질의 50% 이상을 차지하고 있으며 특히 오존을 형성하는 질소산화물과 매연의 근본 원인이 되는 입자상물질은 각각 전체 배출량의 70%가 이들 대형경유차에서 배출되고 있는 실정이다. 상대적으로 경유의 가격이 싸고, 세금혜택등으로 diesel 차량의 수가 많은 우리의 현실에서는 이러한 이동원으로부터의 배가스의 정화를 위한 후처리 장치에 많은 노력을 기울여야 할 것이다.

이러한 배가스의 저감을 위해서는 엔진의 개량, 저유황경유의 사용등과 함께 매연후처리장치의 개발등을 통하여 해결하여야 하는데 본 연구자들이 관심을 갖고 있는 분야는 산화촉매를 이용한 배가스의 정화이다.

본 연구에서는 기존의 연구자들이 제안한대로 촉매를 제조할 때 소성온도를 변화시켜 Pt의 결정을 확대하여 SO₂ 산화능만을 감소시키면서 전체 활성변화를 알아보았으며, 동일몰비에 대하여 Ce를 도입하여 고온영역에서의 열안정성 증대 및 V의 도입을 통하여 CO 및 HC성분의 전환성능 향상에 대하여 알아 보았다. 아울러 Pt에 대한 Vanadia의 비율을 1:4와 1:8로 변화시켜 가면서 최적비를 찾고자 시도하였다. 실험조건은 Diesel 자동차 배기가스 온도인 상온 ~ 500°C의 범위로 하고 자체 제작한 반응기로 행하였으며 배기가스로는 CO, HC, N₂, O₂가스를 사용하였다. 반응물의 분석은 GC(gas chromatography)를 On-line시켜 측정하였고 촉매의 물성은 SEM (scanning electron microscopy), BET(Brunauer Emmett Teller)분석, TGA(thermo-gravimetric analyser), XRD(X-ray Diffractometer) 등을 사용하였고, 반응실험과 연계하여 고찰하였다.

2. 이 론

디젤 기관은 압축연소라는 자연착화를 일으켜 경유를 연소시키는 기관이다. 이 때 공연비는 보통 17~100:1의 범위에 있으므로 산소가 충분한 상태에서 연소가 일어나 CO 및 HC의 배출이 가솔린 기관보다는 적으나 질소산화물(NO_x)의 배출은 상대적으로 많게 된다. 또한 연료유인 경유의 경우 가솔린보다 고비점 탄화수소성분이 많고 황화합물이 약 10배나 많다. 한편 diesel 배가스 정화장치에서 일어날 수 있는 CO와 HC류의 반응은 다음과 같다.



이러한 CO와 HC류의 제어를 위한 Diesel 자동차 배가스 후처리 장치에서의 촉매는 주된 활성을 갖는 주·조촉매로 Pt, Pd, Ru, Rh등의 귀금속을 0.5~1wt %로 담지시켜 사용하고 있으며, 여기에 Ce, V, Cr등의 첨가제를 도입시키고 있다. 이는 귀금속 촉매의 선택적 반응 활성을 증가하는 base metal 이 없는데다, diesel engine의 배가스에는 gasoline의 경우보다 10배나 많은 황화합물이 배출되므로 이에 의한 피독으로 심각한 활성저하가 야기되기 때문이다. 또한 James J. Spivey는 Vanadia 촉매 표면에서의 CO, HC과 SO₂의 산화반응의 경우, Pd/V혼합물 촉

매에서 SO₂는 HC의 산화속도를 증가시키는 반면, CO의 산화는 방해한다고 제안하였다. 이러한 결과는 촉매표면에 흡착된 산소의 형태에 대한 SO₂와 HC의 경쟁으로 설명된다.

3. 촉매의 제조 및 물성측정

3.1. 촉매의 제조

주촉매로 쓰여진 귀금속 성분중 Pt는 그 활성이 SO_x성분에 의하여 급격한 실활을 보이기는 하나 전반적으로는 우수한 활성을 보이고 있고, 본 실험의 조촉매로 사용한 V에 의하여 고온 소성에 의한 촉매제조시 경우 SO₂산화능이 억제되어 표면에서의 촉매피독이 적어지면서도 전체 산화반응활성 저하가 적어지므로 귀금속으로는 Pt, 조촉매로는 V, 그리고 열적인 안정성을 위하여서 Ce를 첨가제로 사용하였다.

Alumina담지촉매의 경우 금속의 분산성이 silica지지체에 비하여 우수하고, 담체로써 가져야 할 물리적, 기계적 성질이 우수하기에 많이 쓰인다.

3.2. 촉매의 물성측정

- ① TG 분석 - Alumina에 담지된 상태로 제조된 촉매의 열적인 안정성을 살펴보기 위하여 열분석을 행하였다.
- ② BET 분석 - 제조된 촉매의 비표면적 및 기공부피를 측정하여 금속성분의 담지량의 변화가 비표면적과 기공부피에 미치는 영향을 알아보려고 BET(Brunauer Emmett Teller) 분석을 행하였다.
- ③ XRD - 분석 촉매의 활성은 결정면과 결정구조와 같은 촉매의 기하학적 형태에도 영향을 받는 바 이를 분석하기 위하여 XRD(X-ray diffractometer : Rigaku, Dmax II A)를 사용하였다.
- ④ SEM 분석 - 촉매의 겉보기 구조를 살펴보기 위해 SEM(scanning electron spectroscopy)을 찍었다.

4. 반응실험 및 분석

CO와 C₃H₆의 전환특성 및 SO₂에 의한 피독의 영향을 알아보기 위해 제작된 관형 연속 흐름반응기로써 실험을 행하였다. 각각의 gas는 needle valve를 사용하여 흐름을 제어하였고, check valve를 설치하였으며 각각의 gas는 filter를 설치하여 불순물을 걸러내었다.

6-way valve로 반응기에서 나온 gas가 sampling loop를 지나도록하여 이를 on-line으로 연결된 G.C.(gas chromatography)로 보내어 조성의 변화를 측정하였으며, 이외의 기기를 통한 분석을 위하여 gas sampler를 설치하였다.

5. 결 론

100~500℃의 반응온도범위인 본 연구조건에서 CO, C₃H₆의 산화반응활성에 대하여 귀금속 Pt를 주촉매로, V과 Ce를 조촉매와 첨가제로 사용하여 Alumina에 담지시켜 반응실험을 행한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Vanadium 담지량을 0에서 8 wt% 까지 변화시켜 반응실험을 행한 결과 4wt%가 가장 적합한 담지량이었다.

촉매제조시 소성온도 변화에 따른 반응활성은 500℃에서 소성하여 제조한 촉매들이 더 좋은 반응활성을 보였으며, Ce첨가에 따른 귀금속의 열적 안정성 확보에 따른 전환율 향상을 고온영역에서 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

Yung-Fang Yu-Yao and J. T. Kummer(1987) "Low-Concentration Supported Precious Metal Catalysts

Prepared by Thermal Transport.", *J. of Catal.*, 106. 307.

김 태원(1985), "관형흐름 반응기에서 귀금속촉매를 이용한 CO와 C₃H₆의 산화반응에 관한 연구" Proceeding.

James J. Spivey(1987), "Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics.", *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 2165.