

(Reactor실험을 중심으로)

## Characteristics of Exhaust Emission Reduction of Heavy Duty Diesel Engine by Oxidation Catalyst (I)

(Reactor Test)

조강래, 김희장 \*

국립환경연구원 대기연구부, \* 건국대학교 환경공학과

## I. 서론

디젤산화촉매(DOC: diesel oxidation catalyst)는 백금(Pt)과 같은 귀금속 촉매를 사용하여 디젤 배출가스중 가스상물질(CO, HC 등)과 입자상물질중 용해성유기화합물질(SOF: soluble organic fraction)을 산화시켜 정화시키므로써 디젤자동차의 후처리장치로 사용되고 있다.

디젤자동차의 오염물질 배출특성을 보면 일산화탄소(CO)와 탄화수소(HC)는 휘발유자동차에 비하여 적게 배출되나 질소산화물(NOx)과 입자상물질(PM)이 많이 배출되며 특히 고부하, 고속운전시 입자상물질이 많이 배출된다. 입자상물질속에는 무기탄소(elemental carbon), SOF, 황산염(sulfate) 및 기타 금속산화물과 같은 회분을 함유하고 있다. 오늘날 선진국에서는 디젤자동차배출가스의 엄격한 규제를 만족시키기 위하여 엔진을 개량하므로서 NOx 와 PM을 대폭저감시켜 매연이 거의 배출되지 않는 디젤엔진을 생산 판매하고 있다.

이러한 엔진은 입자상물질중에 포함된 SOF의 비율이 높기 때문에 DOC를 사용하여 입자상물질중 상당량 (25%이상)저감시킬 수 있다. 그러나 현재 우리나라의 엔진과 같이 매연이 많이 배출되는 엔진에 있어서는 전체 입자상물질중 SOF의 비율이 낮기 때문에 DOC에 의한 입자상물질의 저감효과가 크지 않아 당장 사용하기는 어려우나 2000년 이후의 엄격한 배출가스 규제를 만족시키기 위해서는 DOC의 사용이 불가피할 것이다.

본 연구에서는 DOC에서 요구되는 특성인 CO, HC 및 SOF의 산화력이 높고 sulfate의 생성을 억제할 수 있는 촉매를 개발하기 위하여 Pt촉매와 Pt-V촉매를 제조하여 reactor시험과 엔진동력계 실험을 통하여 최적의 Pt-V촉매 조성과 이들 촉매의 배출가스 정화특성을 조사하였다.

여기서는 Reactor실험 결과와 엔진동력계실험 결과를 나누어 소개하고자 한다.

## II. 실험방법

## 2.1 촉매

Pt-V촉매의 조성비는 Pt loading량 0.21g/l, 0.53g/l, 1.06g/l, 1.41g/l 에 V를 각각 0.71g/l, 1.41g/l 및 3.18g/l (Pt 1.41g/l 일때는 V 1.77g/l 사용)첨가하여 ceramic monolith 지지체에 함침하였다. 이때 담체는 Ti-Si를 사용하였으며 촉매함침후 120°C에서 8시간 건조후 500°C에서 3시간 소성시켜 활성화 시켰다. reactor시험을 위한 시편은 25.4×25.4×25.4mm의 크기로 절단하여 사용하였다.

## 2.2 실험장치

Reactor시험을 위한 장치의 구성은 그림1과 같으며 반응부(furnace & reactor)는 직경 2.54cm, 길이 40cm의 스테인레스 강관을 사용하여 monolith형 촉매가 장착될수 있도록 하였으며 반응물과 생성물의 조성분석은 Horiba사 분석기를 사용하여 HC는 FID로, CO, CO<sub>2</sub>는 NDIR분석법으로 측정하였다.

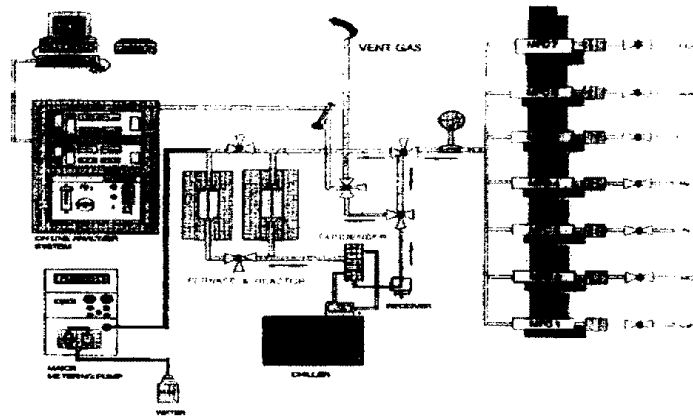


Fig. 1 Experimental apparatus for catalytic activity test.

### III. 결과

#### 3.1 촉매 및 조촉매의 영향

촉매에 의해 CO/HC/SOF의 정화율을 유지하면서 고온에서 sulfate의 생성을 억제할 수 있는 방법은 여러 가지가 있으나 본 연구에서는 sulfate의 억제효과가 크다고 알려진 Pt-V촉매를 제조하여 촉매활성에 관한 여러 가지 특성을 평가하였다.

Pt-V촉매에 대하여 Pt와 V의 조성비에 따른 CO와 HC의 촉매활성온도(light off temperature : 촉매에 의해서 처리하고자 하는 물질의 50%가 정화되는데 필요한 온도를 말하며 T50(°C)로 표시하고, 80%가 정화되는데 필요한 온도는 T80(°C)로 표시하기도 한다.)와 SO<sub>2</sub>의 400°C 및 500°C에서의 전환율을 표 1에 나타내었다.

표에서 보는 바와 같이 Pt loading량이 같을 때는 V 첨가량이 증가할수록 CO 및 HC의 T50(°C)은 다소 높아지나 SO<sub>2</sub>의 전환율은 현저히 감소함을 알 수 있다.

Pt 0.53g/l에 V를 0.71g/l에서 1.41g/l로 증가시킬 때 CO의 T50(°C)는 263°C에서 282°C로 7%가 높아졌고, HC의 T50(°C)는 245°C에서 252°C로 3%가 높아졌으나, 400°C에서의 SO<sub>2</sub> 전환율은 30%에서 3%로 90%가 감소하였다. 즉, V의 첨가로 인한 CO 및 HC의 촉매활성온도는 크게 높아지지 않으나 SO<sub>2</sub>가 산화되어 sulfate로 되는 SO<sub>2</sub>의 전환율은 크게 감소함을 알 수 있다.

Table 1 Light off temperature of CO, HC and SO<sub>2</sub> conversion rate at 400°C and 500°C

Pt (g/l)	V (g/l)	CO		HC		SO <sub>2</sub> conversion rate(%)	
		T50(°C)	T80(°C)	T50(°C)	T80(°C)	400°C	500°C
0.53	0.71	263	295	245	264	30	66
0.53	1.41	282	311	252	277	3	22
0.53	3.18	283	-	253	287	0	8
1.06	0.71	242	280	225	259	13	55
1.06	1.41	245	285	230	262	5	27
1.06	3.18	262	306	245	277	2	12
1.41	0.71	224	265	224	249	16	59
1.41	1.41	240	280	235	260	3	25
1.41	1.77	252	405	235	292	0	10

Pt촉매에 조촉매로 V를 첨가한 Pt-V촉매는 CO 및 HC의 촉매활성온도를 크게 떨어뜨리지 않

고 SO<sub>2</sub>의 전환율(sulfate 생성율)을 크게 감소시킬 수 있는 촉매라는 것을 알 수 있다. Pt-V촉매에 있어서 V의 첨가량을 증가시키면 CO 및 HC의 촉매활성온도는 크게 변화하지 않으나 450℃ 이상의 고온에서 SO<sub>2</sub>의 전환율이 현저히 감소하였으며 V의 양을 일정하게 하고 Pt loading량을 증가시키면 SO<sub>2</sub>의 전환율은 거의 변화하지 않았으나 CO 및 HC의 촉매활성온도는 낮아졌다.

(그림 1 및 그림 2).

### 3.2 담체의 영향

휘발유 자동차 배출가스 정화촉매의 담체로 많이 사용하고 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 저온에서 HC를 흡착하고 고온에서 HC를 탈착하여 산화시키는 역할을 한다. 그러나 디젤 자동차에서는 배출가스중 SO<sub>2</sub>가 많이 함유되어 있기 때문에 저온에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 흡착되어 있다가 고온에서 산화되어 sulfate로 배출되므로 입자상물질의 증가를 가져온다. 또한 비점이 높은 탄화수소는 저온(100~300℃)에서 mist형태로 촉매의 표면에 흡착 또는 부착되어 있다가 자동차의 급격한 출발에 의해 백연(white smoke)이 배출되기도 한다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 sulfate흡착에 의한 문제점을 개선하기 위하여 많은 연구를 수행한 결과 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 또는 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>(Ti-Si로 표시하기로함)가 sulfate의 흡착력을 줄일 수 있는 좋은 wash coat 재료라는 것이 밝혀졌다.

본 연구에서는 wash coat재료에 따른 SO<sub>2</sub>의 흡착량을 알아보기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 및 ZSM-5에 대한 SO<sub>2</sub>의 흡착량을 측정하여 표 2에 나타내었다. 표에서 wash coat 재료의 BET 표면적이 큰 순서는 SiO<sub>2</sub> > ZSM-5 > TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > TiO<sub>2</sub>이며 SO<sub>2</sub> 흡착력은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1g당 300℃에서 55.8mg이며 500℃에서는 41.9mg으로서 아주 높고 SiO<sub>2</sub>등은 300℃에서 3.9~5.8mg/g이며 500℃에서는 1.2~1.8mg/g으로서 아주 낮다. 즉 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제외한 다른 wash coat 재료는 SO<sub>2</sub>의 흡착이 적게 일어날 뿐만 아니라 온도차에 따른 흡착량의 차이가 크지 않기 때문에 자동차의 속도 및 부하 변동에 따른 백연 발생 등의 현상이 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. ZSM-5는 미국 Mobile사에서 만든 zeolite의 일종이다.

Table 2 Surface area (BET) and SO<sub>2</sub> adsorption for various wash coat materials.

Wash coat material	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	SO <sub>2</sub> adsorption (mg/g)	
		300℃	500℃
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113.4	55.8	41.9
SiO <sub>2</sub>	540	3.9	1.2
TiO <sub>2</sub>	51.0	5.8	1.8
ZSM-5	423.9	4.5	1.8
Ti-Si	148.8	4.2	1.4

### 3.3 공간속도의 영향

공간속도는 배출가스가 촉매의 표면을 지나가는 속도이므로 공간속도가 아주 작으면 오염물질이 촉매와 접촉하는 시간이 길어 정화가 잘 일어 나지만 공간속도가 크면 촉매와의 접촉시간이 짧아 정화가 잘 일어나지 않는다. 촉매장치의 설계시는 대상엔진의 배기량 등을 고려하여 적절한 크기의 substrate가 결정되어야 한다. 실제 엔진에 장착할 촉매의 substrate 크기를 결정하기 위한 기초실험으로 공간속도에 따른 CO, HC 및 SO<sub>2</sub>의 전환율을 측정된 결과 배기온도가 350℃ 이하인 조건에서는 공간속도가 50,000h<sup>-1</sup> 정도가 좋으나 고부하시 배기온도가 350℃ 이상인 조건에서는 100,000h<sup>-1</sup> 정도에서도 정화율이 높게 나타났다.

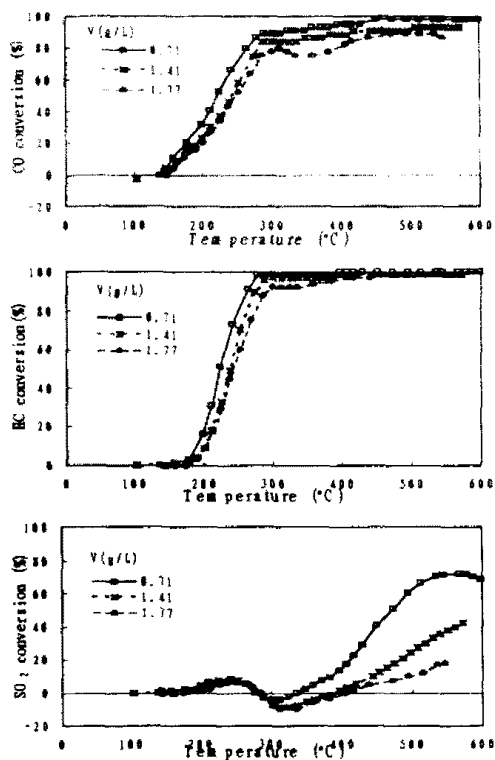


Fig. 2 CO, HC and SO<sub>2</sub> conversion rates of Pt-V catalyst as a function of temperature (Pt loading 1.41g/l)

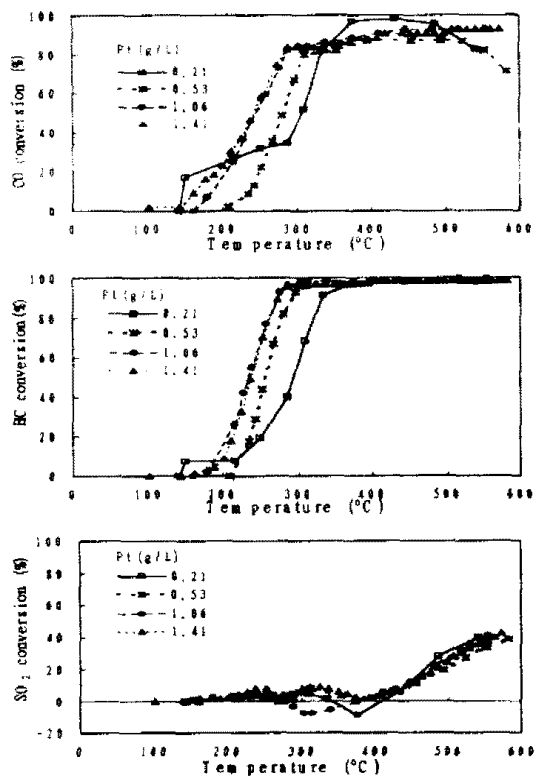


Fig. 3 CO, HC and SO<sub>2</sub> conversion rates of Pt-V catalyst as a function of temperature (V loading 1.41g/l)