

## 디젤엔진 배출가스 저감을 위한 CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 산화반응에서 Y-제올라이트 담체의 영향

### Effects of Y-Zeolite as a Support on CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> Oxidation for Diesel Emission Control

김 문 찬

청주대학교 이공대학 환경공학과  
(1996년 10월 11일 접수, 1997년 1월 27일 채택)

Moon-Chan Kim

*Department of Environmental Engineering Chongju University*  
(Received 11 October 1996; accepted 27 January 1997)

#### Abstract

Y-zeolite and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were used as supports on CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oxidation for diesel emission control. The catalysts composed of Pd and Pt as active components were wash coated on honeycomb type ceramic substrate. The oxidation of CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> was carried out over prepared honeycomb in a fixed bed continuous reactor in the temperature range of 200°C~500°C and 20,000 GHSV (h<sup>-1</sup>). Surface area of Y-zeolite was larger than that of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> due to channel structure of Y-zeolite. Therefore, high conversion of CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> could be obtained because of good dispersion of active metals over Y-zeolite. The honeycomb used Y-zeolite as a support showed higher C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion than that of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> due to better cracking and isomerization activity of Y-zeolite. PdPt catalyst showed high conversion of CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> at low temperature region, 200°C~300°C, for their synergy effects. PdPt/Y-Zeolite catalyst could achieve more than 80% conversion of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> at 300°C.

The use of Y-zeolite as a support increased CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion, and decreased SO<sub>2</sub> conversion very effectively. Y-zeolite found to have a good adaptability as a support for the diesel emission after treatment system.

**Key words :** Y-zeolite,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, Oxidation

#### 1. 서 론

도시 대기오염의 약 70% 가량은 자동차에서 배출되는 오염물질에 의한 것으로 발표되고 있다. 특히 디젤엔진을 장착한 차량의 경우 매연과 NO<sub>x</sub>의 발생량이 많아 세계적으로 배출규제를 강화하는 추세에 있다. 그러나, 레저산업의 발달과 수송수단의 증가 및 경유 연료의 낮은

가력정책으로 인하여 디젤자동차의 수요와 운행량은 계속해서 증가하는 추세에 있다. 이들 디젤엔진은 연소특성이 휘발유엔진과는 구조적으로 다르며, 따라서 배출되는 가스의 조성도 많은 차이를 나타낸다.

특히 디젤 엔진의 연소는 고비점 연료의 저온연소로 인하여 탄화수소 중 입자상물질의 배출이 많아지며 연료 대비 공기비율이 크고 압축비가 높아 NO<sub>x</sub>의 발생이 많아지는 특성을 갖고 있다. 입자상물질은 보통 0.1~

0.3  $\mu\text{m}$ 의 미세한 크기를 가지며 호흡시 폐 깊숙이 침투하여 장기적인 체류시간을 가지며, 특히 이들 입자상 물질에 포함되어 있는 다핵 방향족 화합물은 발암 가능성이 높은 물질로 알려져 있다.

디젤차량에서 배출되는 입자상물질은 디젤엔진의 운전 조건에 따라 차이가 있으나 약 30% 정도의 SOF (soluble organic fraction)를 함유하고 있다. 이러한 SOF는 산화촉매에 의하여 대부분 산화시킬 수 있으므로 입자상물질의 제거에 산화촉매가 이용되고 있다(Ogura *et al.*, 1994). 디젤 엔진의 배출가스 저감을 위해서는 다각도로 많은 연구들이 수행되어 왔다. 엔진부문에서의 개선을 위해 여러 가지 연구들이 행해졌으나 입자상물질을 줄이면 NOx의 발생이 많아지고, NOx의 발생을 줄이고자 하면 입자상물질의 배출이 늘어나는 현상 때문에 최근에는 후처리장치에 의해서 대기오염물질을 저감코자 하는 방안들이 강구되고 있는 실정이다(Michael *et al.*, 1991, 1995).

후처리 장치에 의한 방법은 filter를 통해 여과시키는 wall flow type 방법과 honeycomb에 촉매를 담지하여 사용하는 flow through type으로 나눌 수 있다(Miller *et al.*, 1995).

Wall flow type의 경우 filter에 입자상물질이 가득 포집되면 이를 재생시키기 위하여 특별한 연소장치인 버너, 가열선사용, 연료분사, Throttling 방법 등의 강제 재생장치가 별도로 필요하며 이 경우 배압이 높아져 엔진의 성능을 감소시킬 가능성이 있다(Caceres *et al.*, 1995).

한편 세라믹 filter나 honeycomb에 산화촉매를 담지시키기 위하여 담체로써  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 많이 사용하고 있으며  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  등도 사용되고 있다. 이와 같은 담체를 사용하면 표면적이 넓어져 촉매성분의 담지를 용이하게 하며 표면에 노출된 활성금속의 수를 많게 해준다. 기존에는 세라믹 filter나 honeycomb에 미리 담체를 coating한 후 촉매성분을 담지시켰으나 최근 담체에 촉매성분을 담지후 이것을 wash coating하는 방법들이 연구되고 있다. 본 연구에서는 지지체로 세라믹 honeycomb을 사용하였으며 담체로는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 Y type 제올라이트를 사용하여 실험조건들에 따른 성능을 상호 비교하였다. 탄화수소로는 프로필렌을 사용하여 전환율을 비교하였으며 일산화탄소의 전환율도 함께 비교하여 디젤 배출가스 중 대기오염에 영향을 미치는 일산화탄소 및 탄화수소류 등의 저감에 효율적인 담체를 찾고자 하였다.

## 2. 실험장치 및 실험방법

### 2.1 실험장치

본 연구에 사용된 반응장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 일산화탄소와 프로필렌의 전환특성을 알아보기 위하여 제작된 장치는 연속흐름 반응기로서 재질은 stainless steel이며, 앞쪽에 예열장치가 부착되어 있다. 가스봄(gas bombe)으로부터 나온 각각의 가스는 MFC (mass flow controller)에 의해서 제어되고 흐름량이 많은 질소와 산소는 metering valve로 흐름을 제어하였으며 각각의 가스 흐름은 calibration을 거친후 사용하였다. 각 가스 속에 포함되어 있는 불순물의 유입을 막기 위하여 먼저 filter를 설치하여 통과시켰으며 상대적으로 유량이 적은 프로필렌, 아황산가스, 일산화탄소 등은 역류를 방지하기 위하여 MFC를 통과 후 check valve를 설치하였다. MFC와 metering valve를 통과한 가스들은 균일혼합이 되도록 capillary tube를 통과시킨 후 mixing chamber를 거치도록 하였다.

반응기에서 온도구배를 방지하기 위해서 반응가스가 예열기를 통과후 반응기로 유입되도록 하였고 반응후 배출되는 가스는 G.C.(Shimadzu사 GC-17A, TCD)에 on-line으로 연결하여 분석하였으며, G.C.의 조작 조건을 표 1에 나타내었다. CO/HC Analyzer (HORIBA사)와 병행하여 분석 비교하여 측정오차를 최대한 줄였다.

본 연구의 실험조건으로는 온도 200~500°C, 압력은 상압에서 수행하였으며, CO와  $\text{C}_3\text{H}_6$ 의 전환율 성능시험 조건은 표 2에 나타내었다.

Table 1. Operating conditions of gas chromatograph.

Items	Conditions
Detector	TCD
Packing Material	Chromosorb 102 (80~100 mesh)
Column Size	ID 1/8 in $\times$ 3.3 m s.s. tube
Carrier Gas	He
He Flow rate	40 ml/min
Oven Temp	2 min at 80°C, 30°C/min to final temperature of 120°C
Sensitivity	4
Attenuation	16
Sample Injection Interval	30 min
End Time	10 min

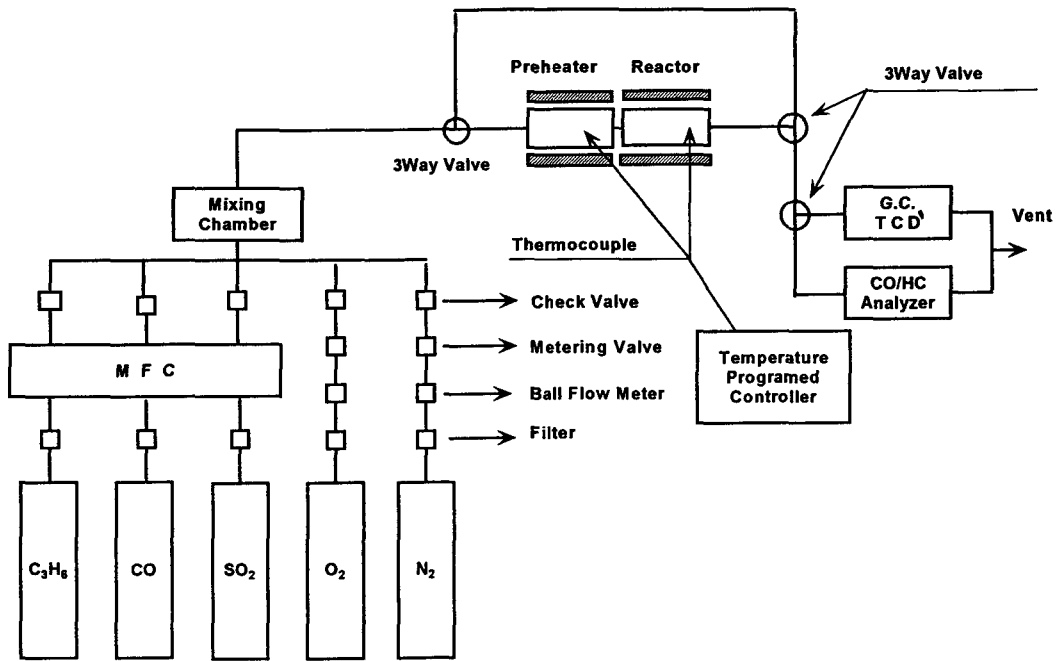


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 2. Operating conditions of reactor system.

Items	Conditions
GHSV (1/h)	20,000
Reaction Temperature(°C)	200~500
CO	300 ppm
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	800 ppm
SO <sub>2</sub>	100 ppm
O <sub>2</sub>	10%
N <sub>2</sub>	Balance

본 연구에 사용된 gas들은 Union gas Co, 제품으로 CO 30%/balance air, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 15%/balance air, SO<sub>2</sub> 10%/balance air이었다. 질소와 산소는 순도가 99.9% 이상인 것을 사용하였다.

## 2. 2 실험방법

### 2. 2. 1 촉매처리된 honeycomb의 제조

본 연구에서는 현재 담체로 가장 많이 상용화되어 있는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 새로운 담체로서 zeolite 중 Y-type zeolite를 선정하여 성능을 비교하여 보았으며, 이들 담체에 촉매를 함침시킨 후 wash coat하여 촉매처리된 honeycomb을 제조하였다. Honeycomb type의 세라

믹 지지체는 Corning Glass Works제품으로 400 cell /in<sup>2</sup>의 규격을 사용하였다.

담체에 함침시킨 Pt는 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Osaka Noble Chemical Co.)를 사용했으며 Pd는 PdCl<sub>2</sub> (Junsei Chemical Co.)를 사용하여 증류수에 용해시킨 후, 110°C에서 24시간 동안 건조된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y-zeolite에 함침시켰다. 이 전조물 (precursor)을 110°C에서 다시 24시간동안 건조시킨 후 600°C에서 2시간 동안 소성시켜 수성 슬러리상으로 만들어 honeycomb에 wash coat하고 여분의 슬러리는 air로 불어 제거하였다. Wash coat된 honeycomb은 110°C에서 24시간동안

Table 3. List of wash-coated honeycombs with catalysts.

Symbols	Catalysts	Amount of Impregnated Catalyst/Volume of Honeycomb
Pd/A	Pd/g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.73g/7.68 ml
Pd/Y	Pd/Y-zeolite	0.75g/7.68 ml
Pt/A	Pt/g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.79g/7.68 ml
Pt/Y	Pt/Y-zeolite	0.76g/7.68 ml
PdPt/A	PdPt/g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.81g/7.68 ml
PdPt/Y	PdPt/Y-zeolite	0.78g/7.68 ml

Table 4. Physical properties of honeycomb.

Items	Contents
Components	Cordierite $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$
Cell Density	400/in <sup>2</sup>
Wall Porosity (%)	35
Wall Thickness (mm)	0.0178
Compression Strength (PSI)	525 (B-Axis)
Average Pore Diameter (μm)	3.53

건조후 다시 600°C에서 2시간동안 소성과정을 거쳐 최종적으로 촉매처리된 honeycomb을 제조하였다. 촉매 처리하여 제조된 honeycomb은 표 3에 나타내었다.

세라믹 지지체로 사용된 honeycomb의 특성은 표 4에 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 담체의 특성

Wash coat 할 때에 사용되는 담체로는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 가장 많이 상용화되어 왔다. 본 실험에서는 상용화 되어 사용되고 있는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 새로운 담체로 시도하고자 하는 Y-zeolite를 사용하여 각 담체의 물성에 따른 일산화탄소와 프로필렌의 산화 전환율을 상호 비교, 검토하였다.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 Y-zeolite의 비표면적은 surface area analyzer (ASAP 2000, Micromeritics Co.)를 이용하여 측정하였으며 표 5에 그 결과를 나타내었다.

Table 5. Physical properties of supports.

Supports	BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (m <sup>3</sup> /g)	Average Pore Diameter(Å)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	213.5	0.524	98.2
Y-zeolite	727.8	0.361	15.1

이 결과를 보면 Y-zeolite의 비표면적이  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 비하여 월등히 큼을 보여주고 있으며 (Kim *et al.*, 1996) 따라서 표면에 담지된 금속이 반응물과 접촉할 기회가 많을 가능성을 보여주고 있다. 담체로 사용된 Y-zeolite의 조성은 원자흡광광도계 (Shimadzu AA-6701F)로 원소분석한 결과 Na가 15.06 wt%, Al이 20.14 wt%, Si 64.80 wt% 함유되어 있음을 보여준다.

Y-zeolite는 12개의 ring을 가지며 channel의 평균 직경이 7.4Å 정도로 그림 2와 같은 channel 구조를 가지고 있기 때문에 표면적이  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 비해 월등히 넓음을 보여주고 있다 (Meier *et al.*, 1996).

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 Y-zeolite에 함침된 금속촉매의 전체 담지량은 원자흡광광도계로 분석하였고, 표면에 노출된 금속촉매의 담지량은 EDX (energy dispersion X-ray spectrometer)로 분석하였으며 표 6에 분석결과를 나타내었다.

표 6에서 보면  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 Y-zeolite에 함침된 전체 금속의 함량은 비슷하나 표면에 노출된 금속의 분율은 Y-zeolite에서 더 많음을 보여주고 있다. 이것은 Y-zeolite의 표면적이  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 보다 넓어서 매우 잘 분산

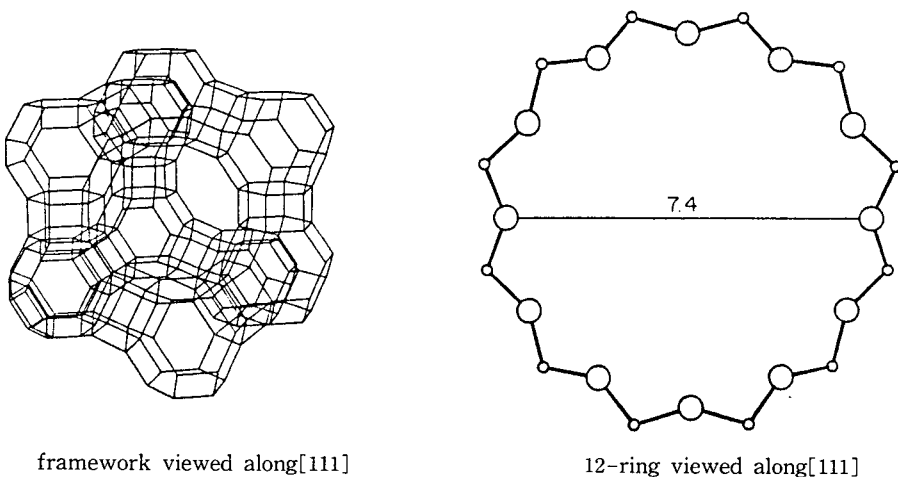


Fig. 2. Framework of Y-zeolite.

Table 6. Amount of impregnated and surface metals on catalysts.

Catalysts	Impregnated metals (wt%)		Surface metals (wt%)	
	Pd	Pt	Pd	Pt
Pd/A	0.96	—	1.08	—
Pd/Y	0.98	—	1.54	—
Pt/A	—	1.01	—	0.79
Pt/Y	—	0.97	—	1.22
PdPt/A	0.48	0.51	0.63	0.69
PdPt/Y	0.49	0.49	0.91	1.02

되어 있음을 나타내주고 있으며, 반응물과 접촉할 기회가 더 많음을 보여주고 있다.

3.2 일산화탄소와 프로필렌의 산화반응

금속촉매를 담지시키지 않고 담체만을 honeycomb type 세라믹 지지체에 wash coating한 후 온도에 따른 전환율을 보았다.

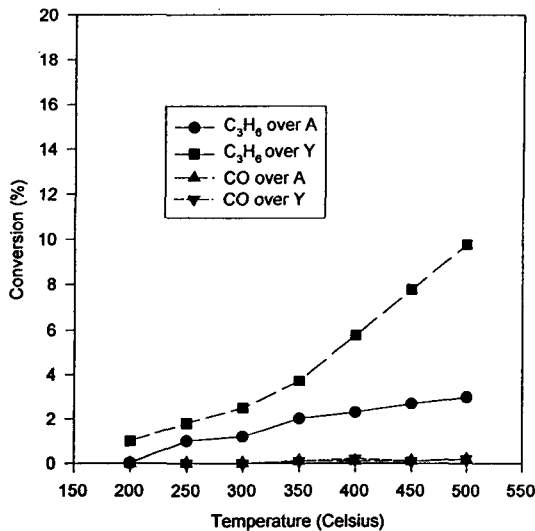


Fig. 3. Effect of temperature on CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion over A and Y supports.

그림 3을 보면 온도가 증가함에 따라 일산화탄소의 전환은 각 담체에 대해 거의 변화가 없음을 보여주나 프로필렌의 경우  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상에서는 500°C에서 약 3% 정도로 미미한 전환을 보였으나 Y-zeolite상에서는 300°C 이상부터 급격한 전환반응이 일어나 500°C에서는 약 10%의 전환율을 나타내었다. 이것은 Y-zeolite 자체의

cracking 성능과 이성화반응 성능에 기인한 것으로 (Alexis *et al.*, 1969; Richard *et al.*, 1969; Tzou *et al.*, 1988) 담체 자체만으로 볼 때 Y-zeolite가  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해 프로필렌의 전환율이 우수한 것으로 나타났다.

이와 같이 프로필렌의 전환율이  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y-zeolite 담체상에서 차이가 나는데 이것은 두 담체간에 산점의 세기 차이에 의한 cracking 성능 차이로 해석할 수 있다. 염기성 기체는 고체촉매 또는 담체의 산점에 부착된다. 산점의 산강도가 크면 염기가 강하게 흡착되므로, 온도를 올려가면서 탈착량을 조사하면 산강도에 따른 산점의 분포를 유추할 수 있다. 산점이 강할수록 염기가 탈착하기 어려워 탈착온도가 높아지게 된다. 이와같은 방법에 의하여 산강도를 측정하는 것을 TPD (temperature programmed desorption) 방법이라고 하며 산강도가 강할 수록 승온속도에 따른 탈착 peak의 최고점 온도는 높아지게 된다 (Thomas and Thomas, 1967). 본 실험에서는 피리딘을 염기로 사용하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y-zeolite 담체상에 흡착시킨후 승온탈착시켜 최대탈착온도를 비교하여 산강도를 비교하였으며 이 결과를 표 7에 나타내었다. 표 7은 승온속도를 10~30 K까지 변화시키면서 염기인 피리딘의 최대탈착 온도를 측정된 결과인데,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체상에서 보다 Y-zeolite 담체상에서의 최대탈착온도가 높아 산강도 역시  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다는 Y-zeolite가 강함을 알 수 있었다.

그림 4는 Pd를 촉매로 사용하고 담체를  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y-zeolite를 사용한 것으로 온도의 증가에 따른 일산화탄소와 탄화수소(프로필렌)의 전환율을 본 것이다. 일산화탄소의 경우 온도증가에 따라 전환율도 증가하나 300°C 이상부터 급격한 증가가 일어나며, 450°C 이상부터는 완만한 증가를 보이고 있다. 프로필렌의 경우도 온도가 증가함에 따라 전환율이 증가함을 보여주고 있다. 담체로 Y-zeolite를 사용하여 Pd/Y 촉매를 wash coat한 honeycomb의 경우  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 한 경우 보다 프로필렌의 전환율이 전반적으로 높게 나타나며 특히 온도가 높을수록 전환율 편차가 조금 더 크게 나타났다.

Table 7. Maximum desorption temperature of pyridine.

Catalysts	Maximum Desorption Temperature (K)		
	$\beta=10$ K/min	$\beta=20$ K/min	$\beta=30$ K/min
PdPt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	322.6	345.7	362.2
PdPt/Y-zeolite	372.4	388.1	401.8

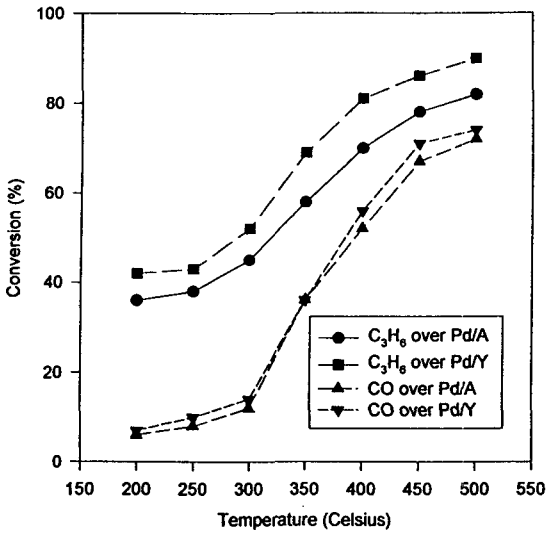


Fig. 4. CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion over Pd/A and Pd/Y catalysts.

다. 이것은 표 5와 6에서 보듯이 Y-zeolite의 표면적  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 커서 표면에 노출된 Pd가 더 많기 때문에 그만큼 활성점 수가 많기 때문인 것으로 보여지고, 표 7로부터 담체의 산성이 강하여 cracking 성능이 높아진 데에도 기인하며, 또한 그림 3에서와 같이 높은 온도에서 Y-zeolite의 프로필렌 전환율이  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해 높

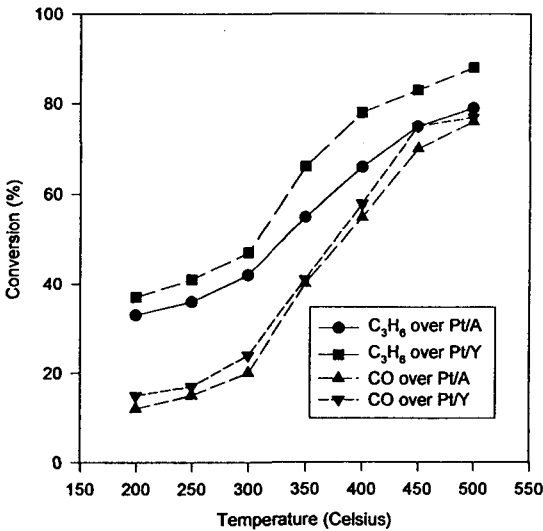


Fig. 5. CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion over Pt/A and Pt/Y catalysts.

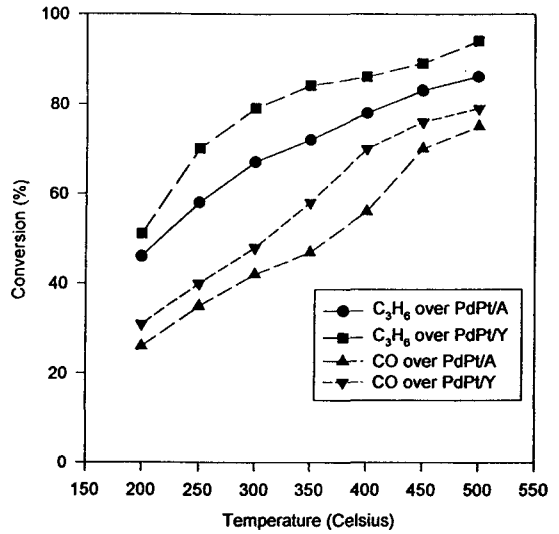


Fig. 6. CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion over PdPt/A and PdPt/Y catalysts (Pd:Pt=1:1.3).

기 때문에 고온으로 갈수록 프로필렌 전환율의 차이는 조금 더 커지는 것으로 설명할 수 있다.

한편, 일산화탄소의 전환율은 크게 차이는 나지 않았으나 다만 표면에 노출된 활성금속의 수가 많은 Y-zeolite를 담체로 하여 wash coat한 honeycomb의 일산화탄소 전환율이  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 한 경우보다 약간 높게 나타났다.

그림 5는 Pt를 촉매로 사용하고 담체로  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y-zeolite를 사용하여 wash coat한 honeycomb의 일산화탄소와 프로필렌의 전환율을 보여준다. 온도가 증가함에 따라 일산화탄소와 프로필렌의 산화반응은 모두 증가하며 그림 4와 비슷한 양상을 보여주고 있다.

그림 6은 Pd와 Pt를 촉매로 사용하고 담체로  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y-zeolite를 사용하여 wash coat한 honeycomb의 일산화탄소와 프로필렌의 전환율을 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 일산화탄소와 프로필렌의 전환율은 증가하며, 그만큼 산화반응이 활발히 일어난다고 할 수 있다. Y-zeolite를 담체로 사용한 경우 프로필렌 및 일산화탄소의 전환율이  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 사용한 경우 보다 높았다. 이것은 표 6에서 보는 바와 같이, Y-zeolite의 표면적 증가에 따른 노출된 Pd와 Pt의 금속이 많아 활성점이 증가한 것에 기인되며, 그림 3과 표 7에서 보듯이 Y-zeolite 자체의 강한 산성도에 기인한 cracking 성능에 의한 영향이 부가적으로 더해진 것으로 사료된다.

한편 그림 4와 그림 5 그리고 그림 6을 비교해 보면 일산화탄소와 프로필렌의 전환율이 Pd 또는 Pt만을 촉매로 사용했을때에 비해 Pd, Pt를 같이 사용하였을 경우 전환율이 전체적으로 매우 증가한 것으로 나타났다. 이것은 Pt와 Pd간의 상호 synergy 작용에 의한 것으로 볼수 있으며, 특히 저온영역(200~300°C)에서 프로필렌과 일산화탄소 모두 약 20% 이상 증가한 것으로 나타났는데 이것은 매우 중요한 의미를 갖는다. 일반적으로 디젤 자동차가 정속 주행할 때 배출되는 가스의 온도는 400~450°C인 것으로 알려져 있다. 그러나 초기 시동 때와 겨울철의 아이들링때에 배출가스의 온도는 이보다 훨씬 낮아져 일산화탄소와 매연이 촉매작용에 의해 제대로 산화되지 못하고 그대로 배출되게 된다(Boehman *et al.*, 1993; Ball, 1993). 따라서 저온영역에서의 일산화탄소와 프로필렌의 높은 전환율은 이와 같은 대기 오염을 줄이기 위해 필요하며 매우 중요한 일이라 할 수 있다. PdPt/Y를 wash coat한 honeycomb의 경우 약 300°C 이상부터 프로필렌의 전환율이 80% 이상을 기록하고 있고, 표 8에 synergy 효과에 의한 전환율의 차이를 나타내었다. 500°C에서는 프로필렌의 전환율이 90% 이상이며 일산화탄소의 전환율은 약 80%에 도달하고 있어서 향후 디젤 자동차 배출가스 저감을 위한 후처리 장치의 성능을 향상시키기 위하여 적용 가능한 담체라고 사료된다.

아황산가스는 연료속에 포함된 황의 연소에 의하여 엔진내에서 생성되는데, 대체로 연료 중 황화합물의 99%가 엔진에서 아황산가스로 전환된다고 보고되고 있다. 아황산가스는 일산화탄소와 탄화수소의 산화와 병행하여 산화된후 배가스중 수증기와 결합하여 황산을 형성하게 되는데 이것이 분진과 결합하여 결과적으로 입자상 물질의 양을 증가시키는 요인으로 작용한다(Wall and Hoekman, 1984). 따라서 황화합물의 함유량이 적은 연료를 사용하여야 하며 아황산가스를 적게 산화시키는

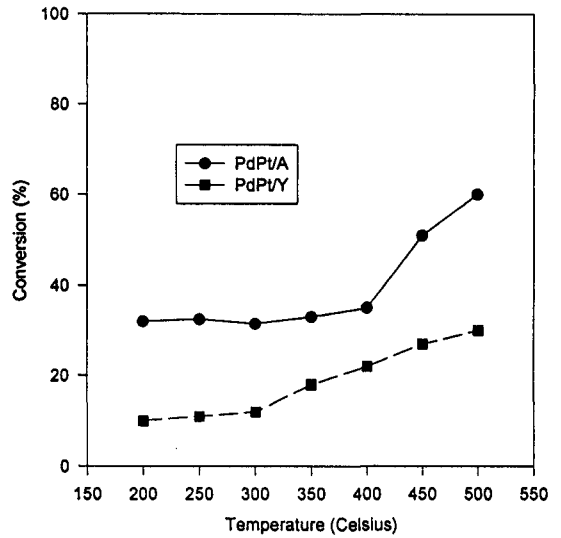


Fig. 7. Effect of temperature on SO<sub>2</sub> conversion over PdPt/A and PdPt/Y catalysts (Pd:Pt=1:1.3).

촉매를 선정하여 사용하는 것이 입자상물질을 줄이는데 필요하다. 그림 7에 PdPt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 PdPt/Y-zeolite 촉매상에서 아황산가스의 온도에 따른 전환율을 나타내었다.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 사용한 PdPt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 30% 이상의 아황산가스 전환율을 보인데 비해, Y-zeolite를 담체로 사용한 PdPt/Y-zeolite 촉매의 경우 더 낮은 아황산가스의 전환율을 보여주고 있어 본 연구에 사용된 Y-zeolite 담체가  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체 보다는 아황산가스를 덜 산화시키는 것으로 나타났다. 따라서 프로필렌의 전환율과 아황산가스의 전환율 등을 비교해 볼 때, Y-zeolite는 디젤자동차 배출가스 저감을 위한 후처리 장치의 성능을 향상시키기 위하여 적용 가능한 담체라고 사료된다.

Table 8. Conversions of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and CO over Pd, Pt, and PdPt catalysts.

Temperature (°C)	Pd/Y		Pt/Y		PdPt/Y		(PdPt/Y) - (Pd/Y)		(PdPt/Y) - (Pt/Y)	
	CO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
200	7.2	42.0	15.2	36.5	31.1	50.9	23.9	8.9	15.9	14.4
250	10.4	43.1	16.7	40.7	40.4	70.0	30.0	26.9	23.7	29.3
300	14.0	52.5	24.0	47.4	48.2	79.1	34.2	26.6	24.2	31.7
350	36.6	68.8	41.2	66.3	58.4	84.3	21.8	15.5	17.2	18.0
400	56.5	81.3	57.6	78.1	69.9	86.5	13.4	5.2	12.3	8.4
450	70.9	86.0	75.2	83.3	76.1	89.2	5.2	3.2	0.9	5.9
500	74.2	90.1	77.2	88.0	78.8	94.1	4.6	4.0	1.6	6.1

#### 4. 결 론

디젤 엔진의 배출가스 저감을 위하여 Pd와 Pt를 촉매로 사용하고  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y-zeolite를 담체로 사용하여 honeycomb에 wash coat 한 후 일산화탄소와 프로필렌의 전환율을 비교, 검토하여 보았다. 온도 200~500 °C, GHSV 20,000 (h<sup>-1</sup>) 및 상압의 반응조건에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

본 실험에서 담체로 사용된 Y-zeolite는 channel 형태의 결정구조를 가지고 있어서 비표면적이 넓어  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다는 Pt, Pd 또는 PdPt 등의 금속촉매를 균일하게 분산시켜 표면에 노출된 활성금속의 수를 많이 얻을 수 있었다. 따라서 일산화탄소와 프로필렌의 산화반응을 촉진시켜  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 사용했을 때보다 높은 전환율을 얻을 수 있었고, 부가적으로 Y-zeolite자체의 cracking 성능과 이성화반응 성능에 의하여 프로필렌의 전환율을 향상시킬 수 있었다.

또한 PdPt 촉매의 synergy 효과에 의하여 저온영역(200~300°C)에서 일산화탄소와 프로필렌의 전환율을 높일 수 있었고, Y-zeolite를 담체로 사용한 PdPt/Y 촉매를 wash coat 한 경우 300°C 이상에서 프로필렌의 전환율이 80% 이상이었으며, 아황산가스의 산화전환율은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체보다 상대적으로 낮아 디젤 자동차의 배출가스 중 대기오염 물질로 작용하는 매연과 일산화탄소를 저감시킬 수 있는 후처리 장치에 적용 가능한 담체임을 알 수 있었다.

#### 감 사

이 논문은 '95~'96학년도 충청대학교 학술연구조성비 특별과제에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

- Alexis V. JR. and J.H. JR. William (1969) Hydrocracking of n-hexane and cyclohexane over zeolites, *Zeolite*, 8(4), 361-365.
- Ball, D.J. (1993) A warm-up and underfloor converter parametric study, SAE 932765.
- Boehman, A.L. and S. Niksa (1993) Conversion of various hydrocarbons over supported Pd during simulated cold-start conditions, SAE 932761.
- Caceres J.I. and Yiannis A.L. (1995) An aerodynamically regenerated diesel particulate trap coupled to an electric soot incinerator with wall-flow filters, SAE 950371.
- Kim, M.C. and K.L. Kim (1996) A role of molybdenum and shape selectivity of catalysts in simultaneous reactions of hydrocracking and hydrodesulfurization, *Korean J. of Chem. Eng.*, 13(1), 1-6.
- Meier, W.M., D.H. Olson, and Ch. Baerlocher (1996) *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4th ed. Elsevier, 105pp.
- Michael, P.W. (1995) Global trends in diesel particulate control: A 1995 update, SAE 950149.
- Michael, P.W. and R. Bradow (1991) Diesel particulate control around the world, SAE 910130.
- Miller, R.K., A.M. Carl, and T.G. Suresh (1995) Systems design for ceramic LFA substrates for diesel/nature gas flow-through catalysts, SAE 950150.
- Ogura, Y.K., K. Satoshi, T. Yukari, and A. Norihiko (1994) Development of oxidation catalyst for diesel engine, SAE 940240.
- Richard Be. and JR.A. Voorhies (1969) Hexane isomerization over A zeolite catalyst, *Zeolite*, 8(4), 366-370.
- Thomas, J.M. and W.J. Thomas (1967) *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*, Academic press.
- Tzou, M.S., B.K. Teo, and W.M.H. Sachtler (1988) Formation of Pt particles in Y-type zeolites, *J. of Catal.*, 113, 220-235.
- Wall, J.G. and S.K. Hoekman (1984) Fuel composition effects on heavy-duty diesel particulate emissions, SAE 841364.