

酸化觸媒에 의한 大型디젤엔진의 排出가스 淨化 特性 - Reactor 실험을 중심으로 -

Characteristics of Exhaust Emission Reduction of Heavy Duty Diesel Engine by Oxidation Catalyst - Reactor Test -

조 강 래 · 김 용 우¹⁾ · 김 회 강²⁾

국립환경연구원 대기연구부

¹⁾SK대덕기술원, ²⁾진국대학교 환경공학과

(1998년 3월 25일 접수, 1998년 8월 19일 채택)

Kang-Rae Cho, Yong-Woo Kim¹⁾ and Hui-Kang Kim²⁾

Department of Air Quality Research, National Institute of Environmental Research

¹⁾*DAE DOK Institute of Technology, SK Coporation*

²⁾*Department of Environmental Engineering, Kon-Kuk University*

(Received 25 March 1998; accepted 19 August 1998)

Abstract

The most desirable diesel oxidation catalyst (DOC) should have the properties of oxidizing CO and HC effectively at low exhaust gas temperature while minimizing the formation of sulfate at high exhaust gas temperature.

Precious metals such as platinum and palladium have been known to be sufficiently active for oxidizing CO and HC and also to have high activity for the oxidation of sulfur dioxide (SO₂) to sulfur trioxide (SO₃). There is a need to develop a highly selective catalyst which can promote the oxidation of CO and HC efficiently, but, on the other hand, suppress the oxidation of SO₂. One approach to solve this problem is to load a base metal such as vanadium in Pt-based catalyst to suppress sulfate formation.

In this study, a Pt-V catalyst was prepared by impregnating platinum and vanadium onto a Ti-Si wash coated ceramic monolith substrate. The conversion rates of CO, HC and SO₂ were investigated using a prepared Pt-V catalyst in a laboratory reactor by changing the formulations and reaction temperatures.

Key words : diesel oxidation catalyst (DOC), sulfate formation, reactor test

1. 서 론

디젤산화촉매 (DOC: diesel oxidation catalyst)에 관한 연구는 1967년부터 Forklift나 광산 지하 갱도에

서 사용하는 디젤차량의 배출가스를 저감시키기 위하여 사용한 기술로서 가솔린엔진의 산화촉매 기술과 유사한 기술이다. 산화촉매를 디젤엔진에 사용하게 된 것은 Murphy *et al.* (1981)이 디젤입자상물질을 산화촉매로 저감시키고자 하였으며, 1987년 Andrews

et al.(1987)이 산화촉매를 사용하여 디젤입자상물질 중 용해성유기화합물(SOF: soluble organic fraction) 저감효과를 연구한 이후 연구가 활발히 추진되었다.

디젤산화촉매는 디젤배출가스 중 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC)와 같은 가스상물질과 디젤입자상물질 중 SOF를 산화시켜 제거하는 촉매로서 귀금속 촉매인 백금(Pt)과 파라듐(Pd)을 사용하고 있다. 귀금속 촉매는 SOF를 산화시키는 역할과 배출가스 중 이산화황(SO₂)을 무수황산(SO₃)으로 산화시켜 황산염(sulfate)을 만들어 입자상물질을 증가시키는 역할을 한다. 그러므로 디젤산화촉매는 저온에서 SOF를 쉽게 산화시키는 기능과 고온에서 SO₃ 생성을 억제하는 기능을 동시에 가져야 한다.

Pt는 Pd보다 산화력이 높아 HC나 SOF의 정화율은 좋으나 SO₂를 SO₃로 쉽게 산화시켜 sulfate 생성율이 높다. 그리하여 고속 고부하영역에서 자동차를 운전시 sulfate의 생성에 의한 입자상물질이 증가되므로 배출가스 측정시 입자상물질의 규제치를 만족시키기가 어려울 뿐만 아니라 대기 중에 유해한 sulfate의 배출을 증가시켜 대기를 오염시킨다.

Douglas *et al.*(1990), Arai(1991) 및 Summers *et al.*(1992) 등 많은 연구자들(Wyatt *et al.*, 1993; Harayama *et al.*, 1992)은 CO, HC 및 SOF의 정화율을 유지하면서 sulfate의 생성을 억제하기 위한 방법으로 Pt, Pd 및 이들 혼합촉매(Pt-Pd)를 사용하거나 Pt나 Pd에 환원촉매인 로듐(Rh)을 혼합한 Pt-Rh, Pd-Rh 촉매를 사용하여 SOF 저감 및 sulfate의 생성에 관한 연구를 수행하였다. 또한 Farrauto *et al.*(1993)과 Voss *et al.*(1994)은 백금과 파라듐 촉매에 비금속인 바나듐(V), 티타늄(Ti) 등의 산화물을 조촉매로 첨가하여 SO₃ 억제 효과를 측정할 결과 바나듐이 고온에서 SO₃ 생성을 억제하는 선택적 산화촉매 역할을 한다고 보고하였다.

SOF의 정화 및 sulfate의 생성은 촉매의 조성뿐만 아니라 담체에 따라라도 상이하다. 즉 촉매의 조성 및 담체(wash coat)를 어떻게 선정하는가에 따라 낮은 온도에서 디젤배출가스 중 가스상 탄화수소(HC) 및 입자상 탄화수소(SOF)를 효과적으로 제거하고 450°C 이상의 고온에서도 sulfate의 생성을 최소화 할 수 있는 촉매를 만들 수 있다.

Pt와 Pd촉매에 대해서는 선진 외국에서 많은 연

구가 추진되었으나 Pt촉매에 V를 조촉매로 사용한 Pt-V촉매에 대해서는 선진 외국에서도 최근에 극히 제한된 연구(Farrauto *et al.*, 1993; Voss *et al.*, 1994)가 추진되었을 뿐이다.

자동차 공해의 주범으로 대두되고 있는 디젤자동차의 배출가스를 저감시키기 위한 후처리 기술중의 하나인 디젤 산화촉매장치는 우리나라에 있어서 2000년대의 대형 디젤자동차의 엄격한 배출가스 규제를 만족시키기 위하여 반드시 필요한 기술중의 하나이다.

선진국에서 이미 실용화되고 있는 디젤산화촉매인 Pt촉매는 경유 중에 함유되어 있는 황을 산화시켜 sulfate를 생성시키기 때문에, 이로 인한 입자상물질의 배출량을 증가시키는 문제점이 있다.

본 연구에서는 Pt 촉매의 문제점을 개선하기 위하여 CO, HC 및 SOF의 산화력이 높고 sulfate의 생성을 억제할 수 있는 Pt-V촉매를 제조하여 reactor 실험을 통하여 최적의 Pt-V촉매 조성을 얻고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매의 제조

TiO₂(Degussa P-25) 분말과 SiO₂(Ludox AS-40) 용액을 증류수에 일정비율로 혼합하여 제조한 담체 슬러리를 ceramic monolith(Corning사의 EX-80 : 400 cpsi, 벽두께 0.165 mm)에 wash coating하고, 촉매용액을 함침시킨 후 120°C에서 8시간 건조 후, 500°C에서 3시간 소성시켜 활성화 시켰다. 촉매용액의 조제는 FRMS(free reduced metal in solution)법을 사용하였다. 이 방법은 금속염 상태의 촉매원료를 사용하여 후처리에 의해 활성화를 유도하는 기존의 촉매제조법보다 활성화된 상태의 미세한 촉매 입자를 가지며 촉매용액은 활성상태로 장기간 보존이 가능하고 기존의 촉매제조법으로 제조하기 힘든 1~10µm의 미세한 촉매분체를 제조할 수 있다. 또한 두 종류 이상의 금속염을 사용하여 합금형태의 bimetallic catalloid 제조가 가능하다. 귀금속 촉매용액은 귀금속염(H₂PtCl₂·6H₂O)과 적당한 환원제 및 보호용 폴리머를 사용하여 제조하였다.

Pt-V촉매의 조성비는 Pt loading량 0.21 g/l, 0.53 g/l, 1.06 g/l 및 1.41 g/l에 V를 각각 0.71 g/l, 1.41 g/l

및 3.18 g/l (Pt 1.41 g/l 일 때는 V 1.77 g/l 사용) 첨가하여 제조하였다. Reactor 시험을 위한 시편은 25.4 × 25.4 × 25.4 mm의 크기로 절단하여 사용하였다.

2.2 실험장치

촉매의 기초성능 실험용 장치 (reactor)는 그림 1과 같다.

그림 1에서 반응부 (furnace & reactor)는 직경 2.54 cm, 길이 40 cm의 스테인레스 강관을 사용하여 monolith형 촉매가 장착될 수 있도록 수직 고정층 연속식 반응기 형태로 조립하였으며 muffle furnace를 이용하여 가열하였다. 반응부의 온도 측정을 위하여 monolith 전·후단에 chromel-alumel 열전대를 설치하여 온도를 제어하였다. 실험용 혼합가스 조성은 표 1과 같다.

반응물과 생성물의 조성분석은 on-line으로 연결된 분석장치 (HORIBA Co.)를 사용하였으며 탄화수소는 불꽃이온화 검출기 (FID), CO, CO₂는 비분산적외선 분석법 (NDIR)으로 분석하였다. 장치의 제어 및 Data logger system (DAS/PLC/NEMATRON)에 의해 반응기 유량, 온도제어 및 실험결과를 수집, 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매 및 조촉매의 영향

디젤자동차의 입자상물질을 규제하지 않았을 때는 단순히 디젤자동차 배출가스의 냄새나 유해물질을 저감시키기 위하여 산화력이 우수한 촉매를 사용하면 되었으나 디젤자동차의 배출가스 규제가 엄

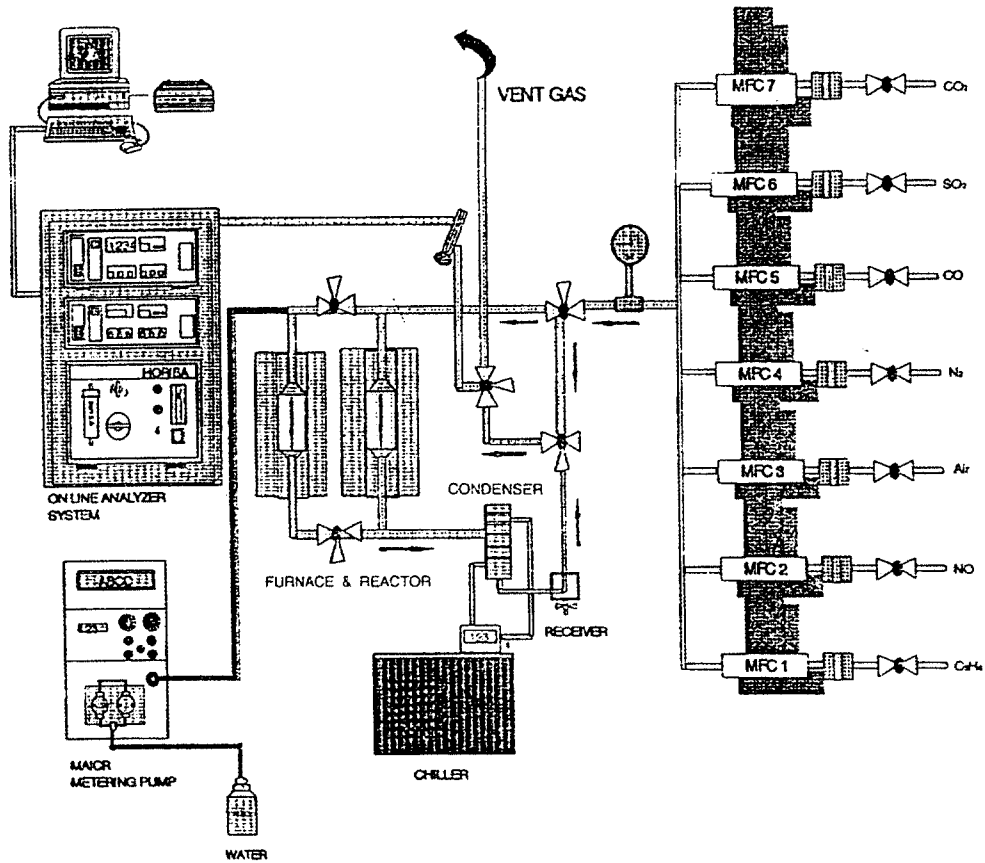


Fig. 1. Experimental apparatus for catalytic activity test.

Table 1. Components of model gases.

Components	Concentration
CO	200 ppm
Propylene	800 ppm
SO ₂	100 ppm
CO ₂	4.5%
NO	800ppm
O ₂	12%
H ₂ O	5%
Balance gas	Nitrogen
Space velocity	50,000h ⁻¹

격해 짐에 따라 입자상물질의 규제를 만족시킬 수 있는 촉매를 사용하여야 한다. 촉매를 사용할 때는 연료 속에 함유된 황이 연소하여 sulfate가 생성되기 때문에 이로 인한 입자상물질이 증가된다(조강래 등, 1998). 그러므로 황이 적게 함유된 연료를 사용함과 더불어 sulfate의 생성을 억제할 수 있는 촉매의 개발이 요구된다.

촉매에 의해 CO/HC/SOF의 정화율을 유지하면서 고온에서 sulfate의 생성을 억제할 수 있는 방법은 여러 가지가 있으나 본 연구에서는 sulfate의 억제 효과가 크다고 알려진 Pt-V촉매를 제조하여 촉매 활성화에 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 SO₂의 400°C 및 500°C에서의 전환율을 표 2에 나타내었다.

표 2와 같이 Pt loading량이 같을 때는 V 첨가량이 증가할수록 CO 및 HC의 T50(°C)은 다소 높아지나 SO₂의 전환율은 현저히 감소함을 알 수 있다.

Pt 0.53 g/l에 V를 0.71 g/l에서 1.41 g/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 SO₂ 전환율은 30%에서 3%로 90%가 감소하였다. 즉, V의 첨가로 인한 CO 및 HC의 촉매활성온도는 크게 높아지지 않으나 SO₂가 산화되어 sulfate로 되는 SO₂의 전환율은 크게 감소함을 알 수 있다.

이러한 현상은 Pt 1.06 g/l나 Pt 1.41 g/l에서도 비

Table 2. Light off temperature of CO, HC and SO₂ conversion rate at 400°C and 500°C.

Pt (g/l)	V (g/l)	CO		HC		SO ₂ 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

슷한 경향을 나타내고 있으며 V첨가량을 3.18 g/l로 대폭 증가시키면 sulfate의 억제효과가 크게 나타남을 알 수 있다. 이와같은 현상은 이론적으로 확실하게 규명되고 있지 않으나 V과 같은 base metal을 Pt에 조촉매로 사용할 때 V이 sulfate생성을 억제하는 선택적인 산화억제촉매로 작용한다고 보고있다.

Pt loading량을 0.53 g/l, 1.06 g/l 및 1.41 g/l로 하고 각각에 V를 0.71 g/l, 1.41 g/l 및 3.18 g/l씩 첨가할 때의 CO, HC 및 SO₂의 전환율을 온도를 변화시켜 가면서 측정하여 그림 2~4에 나타내었다. 그림 2~4와 같이 Pt loading량을 일정하게 하고 V량을 증가시키면 V의 증가에 따라 CO 및 HC의 촉매활성온도는 다소 증가하였으나 400°C 이상의 고온에서 SO₂의 전환율은 현저히 저감되었다. 이와 같은 현상은 Pt loading량에 관계없이 거의 비슷한 경향을 나타내었다. 다만 Pt loading량이 0.53 g/l이고, V첨가량이 1.41 g/l 및 3.18 g/l일 때 500°C 이상에서 CO의 전환율이 감소하였다. 이는 V첨가량에 비하여 Pt loading량이 적을 때는 고온에서 촉매의 활성이 저하됨을 알 수 있다.

온도에 따른 SO₂의 전환율이 350°C 부근에서 부의 값을 나타내는 것은 SO₂가 담체에 흡착되기 때문으로 사료된다.

V의 loading량을 1.41 g/l로 하고 Pt loading량을 0.21 g/l, 0.53 g/l, 1.06 g/l 및 1.41 g/l로 변화시켰을 때 CO, HC 및 SO₂의 전환율을 온도별로 측정하여 그림 5에 나타내었다.

그림 5와 같이 Pt loading량이 증가할수록 CO 및

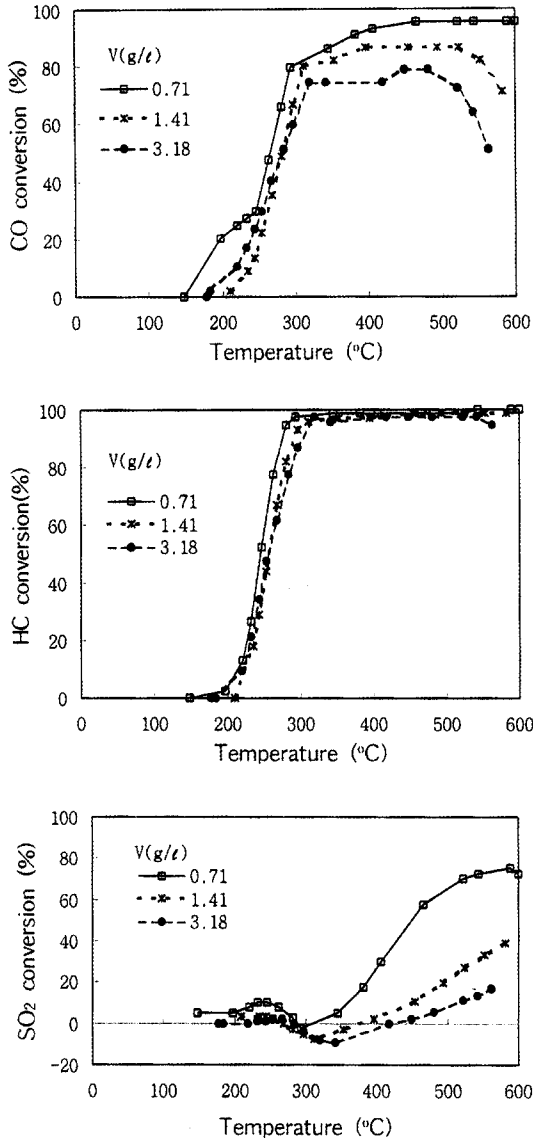


Fig. 2. CO, HC and SO₂ conversion rates of Pt-V catalyst as a function of temperature (Pt loading 0.53 g/l).

HC의 촉매활성온도는 낮아지나 1.06 g/l 이상에서는 큰 차이가 없었다. 그리고 Pt loading량이 0.53 g/l 에서는 CO 및 HC의 촉매활성온도가 다소 높을 뿐만 아니라 500°C 이상의 고온에서 CO의 정확율이 떨어지는 경향을 나타내고 있다. 한편 Pt loading량

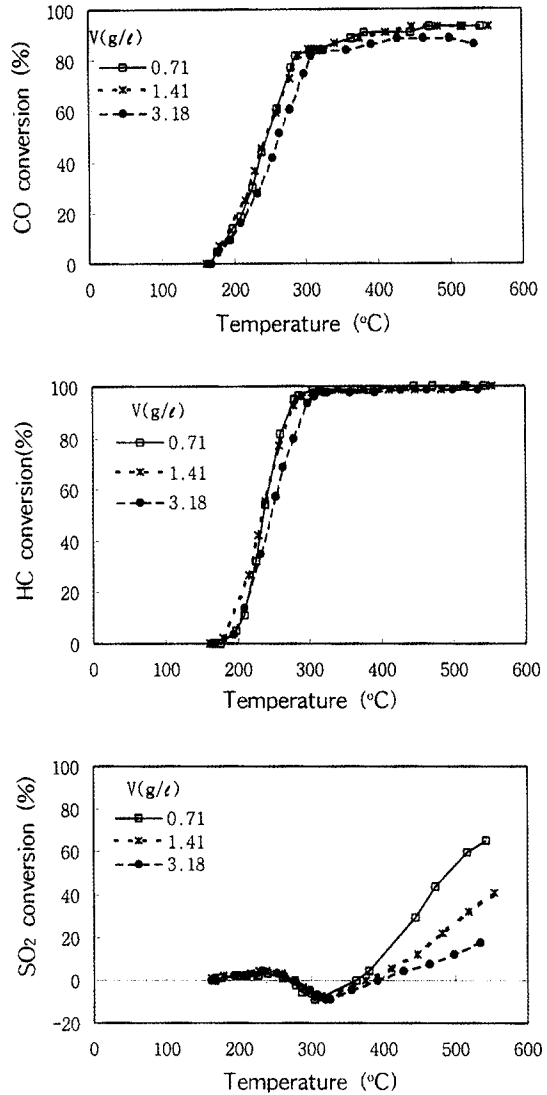


Fig. 3. CO, HC and SO₂ conversion rates of Pt-V catalyst as a function of temperature (Pt loading 1.06 g/l).

이 적은 0.21 g/l에서는 CO, HC의 촉매활성온도가 높고 온도에 따른 정확율의 변화도 다소 불완전하게 나타나고 있다. 그러나 SO₂의 전환율은 Pt loading량에 관계없이 거의 일정함을 알 수 있다.

3.2 담체의 영향

휘발유 자동차 배출가스 정화촉매의 담체로 많이

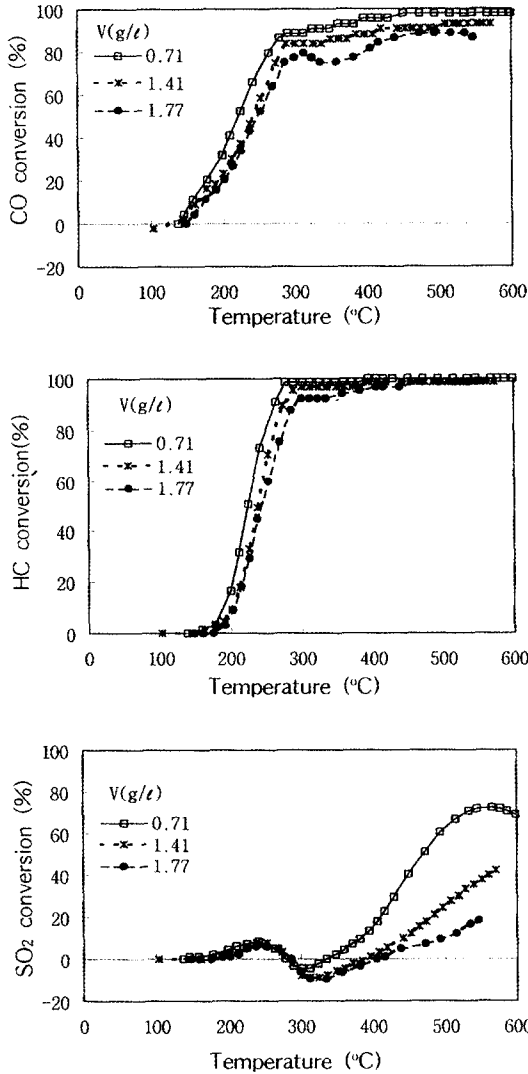


Fig. 4. CO, HC and SO₂ conversion rates of Pt-V catalyst as a function of temperature (Pt loading 1.41 g/l)

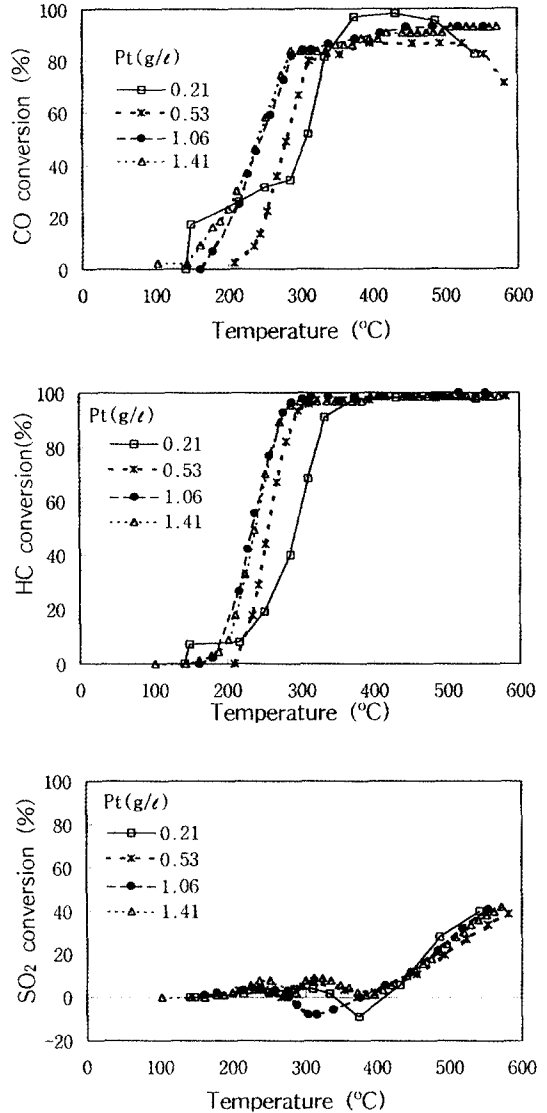


Fig. 5. CO, HC and SO₂ conversion rates by Pt loading as 1.41 g/l V loading.

사용하고 있는 Al₂O₃는 저온에서 HC를 흡착하고 고온에서 HC를 탈착하여 산화시키는 역할을 한다. 그러나 디젤 자동차에서는 배출가스 중 SO₂가 많이 함유되어 있기 때문에 저온에서 Al₂O₃에 흡착되어 있다가 고온에서 산화되어 sulfate로 배출되므로 입자상물질의 증가를 가져온다(Ogura *et al.*, 1994). 또한 비점이 높은 탄화수소는 저온(100~300°C)에서

mist형태로 촉매의 표면에 흡착 또는 부착되어 있다가 자동차의 급격한 출발에 의해 백연(white smoke)이 배출되기도 한다(Engler, 1993).

Al₂O₃의 sulfate흡착에 의한 문제점을 개선하기 위한 연구결과에 의하면(Farrauto, 1993; Zelenka *et al.*, 1990) SiO₂, TiO₂ 또는 TiO₂-SiO₂(Ti-Si로 표시하기로 함)가 sulfate의 흡착력을 줄일 수 있는 좋은

Table 3. Surface area (BET) and SO₂ adsorption for various wash coat materials.

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

wash coat 재료라는 것이 밝혀졌다.

본 연구에서는 wash coat재료에 따른 SO₂의 흡착량을 알아보기 위하여 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, TiO₂-SiO₂ 및 ZSM-5에 대한 SO₂의 흡착량을 측정하여 표 3에 나타내었다.

표 3에서 wash coat 재료의 BET 표면적이 큰 순서는 SiO₂ > ZSM-5 > TiO₂-SiO₂ > Al₂O₃ > TiO₂이며 SO₂ 흡착력은 Al₂O₃가 300°C에서 55.8mg/g이며 500°C에서는 41.9mg/g으로서 아주 높고 SiO₂ 등은 300°C에서 3.9~5.8mg/g이며 500°C에서는 1.2~1.8mg/g으로서 아주 낮았다. 즉 Al₂O₃를 제외한 다른 wash coat 재료는 SO₂의 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.

3.3 공간속도의 영향

공간속도는 배출가스가 촉매의 표면을 지나가는 속도이므로 공간속도가 아주 작으면 오염물질이 촉매와 접촉하는 시간이 길어 정화가 잘 일어나지만 공간속도가 크면 촉매와의 접촉시간이 짧아 정화가 잘 일어나지 않는다. 촉매장치를 설계 할 때는 대상 엔진의 배기량 등을 고려하여 적절한 크기의 substrate가 결정되어야 한다. 실제 엔진에 장착할 촉매의 substrate 크기를 결정하기 위한 기초실험으로 공간속도에 따른 CO, HC 및 SO₂의 전환율을 측정하여 그림 6에 나타내었다.

그림 6과 같이 공간속도 12,500h⁻¹~50,000h⁻¹에서는 큰 차이가 없으나 공간속도가 50,000h⁻¹보다 크면 350°C 이하의 낮은 온도에서 CO 및 HC의 전환율이 떨어지며 반대로 SO₂의 전환율은 크게 감소

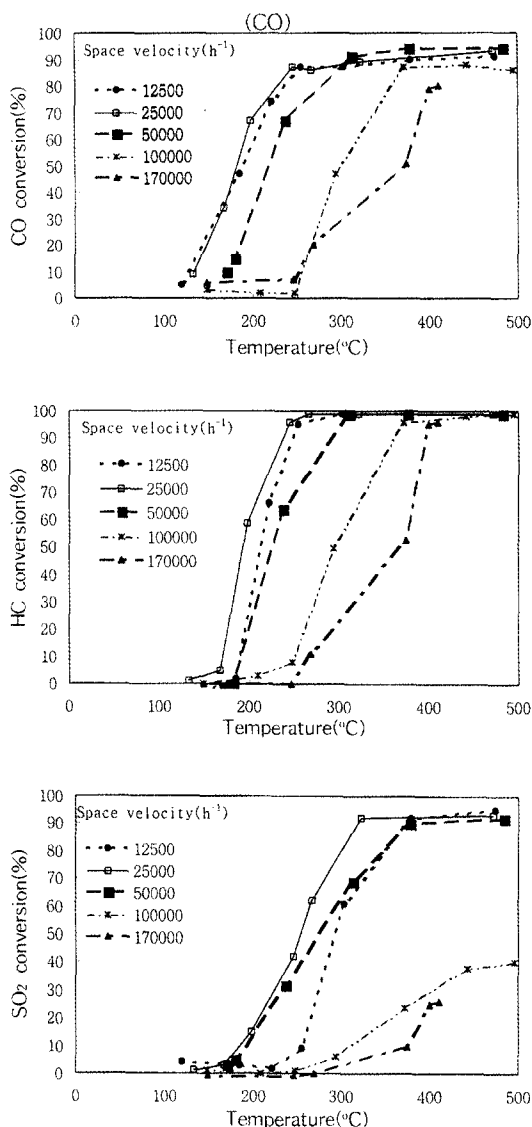


Fig. 6. Effect of space velocity on conversion rate for catalyst.

함을 알 수 있다. Wyatt et al. (1993) 연구결과에서도 촉매장치의 공간속도는 25,000~50,000h⁻¹ 정도가 좋다고 하였다. 촉매장치를 설계 할 때는 배기온도, 촉매 설치공간, 코스트 등을 감안하여 가능한 100,000h⁻¹이 넘지 않도록 촉매의 크기를 선정하는 것이 좋다.

배기온도가 350°C 이하인 운전조건에서는 CO 및

HC의 정화율을 좋게 하기 위하여 공간속도를 50,000h⁻¹ 정도로 낮게 하는 것이 좋으나 배기온도가 350°C 이상인 고부하 운전조건에서는 CO 및 HC가 쉽게 산화되고 또한 SO₂의 전환율이 높기 때문에 공간속도를 100,000h⁻¹ 정도 높게 하여도 대형 디젤엔진의 운전조건을 고려할 때 문제가 없다고 사료된다.

4. 결 론

디젤산화촉매는 CO, HC 등 오염물질을 비교적 낮은 온도에서 산화시키고 높은 온도에서 SO₂의 산화를 억제할 수 있는 촉매이어야 한다. 본 연구에서는 산화성이 강한 백금촉매에 선택성 조촉매인 바나듐을 첨가한 Pt-V촉매를 제조하고 reactor 실험을 실시하여 Pt/V 조성비에 따른 CO/HC 정화특성과 SO₂ → SO₃ 전환율 조사하였으며, 담체의 영향 및 공간속도의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Pt-V촉매의 reactor 실험 결과 Pt loading량을 일정하게 하고 V loading량을 증가시키면 CO/HC의 촉매활성온도는 약간 증가하나 SO₂의 전환율은 크게 감소하였으며 V loading량을 일정하게 하고 Pt loading량을 증가시키면 SO₂ 전환율은 큰 변화가 없으나 CO/HC의 촉매활성 온도는 감소하였다.

2. CO 및 HC의 정화율을 높이고 고온에서 sulfate의 생성을 억제하기 위한 Pt-V촉매의 Pt/V의 조성은 1.41g/Pt - 1.41g/V 정도가 적당하다.

3. SiO₂는 Al₂O₃에 비하여 표면적이 크고 SO₂흡착력이 작을 뿐만 아니라 온도에 따른 흡착력의 차이도 작기 때문에 디젤산화촉매의 wash coat재료로 사용하면 자동차의 속도 및 부하변동에 따른 백연 발생 등의 현상을 방지할 수 있다.

4. 대형디젤자동차에 사용되는 산화촉매장치의 공간속도는 50,000~100,000h⁻¹ 정도가 적당하다.

참 고 문 헌

- 조강래, 류정호, 신영조, 김희강(1998) 경유 중 황이 산화촉매 장착 디젤엔진의 입자상물질에 미치는 영향. 한국대기보전학회 13(6), 487-495.
- Andrews, G.E., I.E. Iheozor-Ehiofor, and S.W. Pang (1987) Diesel particulate SOF emissions reduction using an exhaust catalyst, SAE paper 870251.
- Arai Minoru (1991) SOF reduction and sulfate formation characteristics by diesel catalyst, SAE paper 910328.
- Douglass, J. Ball, and Robert G. Stack (1990) Catalyst consideration for diesel converters, SAE paper 902110.
- Engler, B.H. (1993) Catalytic diesel emission control for passenger cars and heavy duty vehicles., Korea-German Catalysis Symposium.
- Farrauto, R.J., K.E. Voss, and R.M. Heck (1993) A base metal oxide catalyst for reduction of diesel particulate, SAE paper 932720.
- Harayama, N., K. Niimura, and Y. Watanabe (1992) Effects of sulfate adsorption on performance of diesel oxidation catalysts, SAE paper 920852.
- Murphy, M.J., L.J. Hillenbrand, D.A. Trayser, and J.H. Wasser (1981) Assessment of diesel particulate control -direct and catalytic oxidation, SAE paper 810112.
- Ogura, Y., K. Kibe, S. Kaneko, and Y. Ito (1994) Development of oxidation catalyst for diesel engine, SAE paper 940240.
- Summers, J.C., J.F. Skowron, W.B. Williamson, and K.I. Mitchell (1992) Fuel sulfur effects on automotive catalyst performance, SAE paper 920558.
- Voss, K., B.Y.C. Hirt, and R. Farrauto (1994) Performance characteristics of a novel diesel oxidation catalyst, SAE paper 940239.
- Wyatt, M., W.A. Manning, S.A. Roth, M.J. D'Aniello, E.S. Andersson and S.C.G. Fredholm (1993) The design of flow-through diesel oxidation catalysts, SAE paper 930130.
- Zelenka, P., W. Krieler, P.L. Herzog, and W.P. Cartillieri (1990) Ways toward the clean heavy duty diesel, SAE paper 900602.