

백금 코팅 메탈필터소재의 Soot 산화반응에 대한 활성 연구

김성수 · 이상문 · 장두훈 · 배세현* · 홍성창†

경기대학교 환경에너지시스템공학과, *CES
(2011년 4월 18일 접수, 2011년 6월 14일 심사일, 2011년 7월 10일 채택)

A Study on the Activity of Metal Filter Pt Coated on Soot Oxidation

Sung Su Kim, Sang Moon Lee, Du Hun Jang, Se Hyun Bae*, and Sung Chang Hong†

Department of Environmental Energy Systems Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do 442-760, Korea
*CES (Construction & Engineering Service Co., Ltd), 101-902, SK Ventium Bldg, Gyeonggi-Do 435-776, Korea
(Received April 18, 2011; Revised June 14, 2011; Accepted July 10, 2011)

백금이 코팅된 메탈 필터 소재의 NOx, soot 산화반응의 안정성 및 활성에 대하여 연구하였다. NOx와 soot 산화실험은 독립 또는 동시에 반응시킨 조건으로 수행되었다. 그 결과, 백금이 코팅된 소재는 20%의 NO의 NO₂로의 전환반응, 약 10%의 NOx 분해반응 그리고 soot의 완전산화반응이 진행됨을 보였다. Soot 산화반응은 NO₂의 생성으로 인하여 반응온도가 더 저온으로(약 30 °C) 이동할 수 있었다. 코팅 소재는 Pt/Al₂O₃ 또는 Pt/TiO₂ 촉매보다 표면구조의 안정성으로 인하여 열충격에 대한 내구성이 우수하였다.

The activity and stability of the metal filter material Pt coated on NOx and soot oxidation were examined. The catalytic reaction test for NOx and soot were also performed independently and simultaneously. As a result, it showed the NO to NO₂ shift reaction with 20% conversion, NOx decomposition (about 10%) and perfect soot oxidation on the material Pt coated proceeded. Onset temperature of soot oxidation shift to lower temperature (about 30 °C) by generated NO₂. The material also was less affected by thermal shock than Pt/Al₂O₃ or Pt/TiO₂ catalysts due to its stability of surface structure.

Keywords: NOx, soot, metal filter, Pt

1. 서 론

현재 고정원에서 발생하는 대기오염물질의 경우 집진, 탈황, SCR (Selective Catalyst Reduction) 등의 공정에 의해 상당부분이 해결되고 있지만 이동원의 경우 최근 그 양의 증가로 인하여 문제가 가중되고 있다. 디젤 자동차는 이동 오염원 중 가장 대표적인 오염원으로서, 발생되는 대기오염물질을 제어하기 위하여 SCR, DPF (Diesel Particulate Filter), DOC (Diesel Oxidation Catalyst) 등과 관련한 연구들이 주로 보고되어 왔다.

디젤엔진의 배출 오염물로는 유해물질인 PM (SOF, Soot), NOx, CO, HC 등이 있다. CO와 HC의 배출은 가솔린차량에 비해 상대적으로 적게 배출되고 SOF의 경우 쉽게 처리되는 특징이 있기 때문에 soot와 NOx의 배출제어가 주요 문제로 취급된다[1].

현재 NOx는 잘 알려진 것처럼 urea 등 다양한 환원제를 이용한 SCR 기술이나 NOx storage 기술이 주류를 이루고 있다[2,3]. Soot에 대해서는 주로 DPF가 적용되고 있으나 다양한 금속산화물을 촉매로 이용하여 처리하는 기술들도 최근 보고되고 있다[4-7].

이러한 NOx와 soot는 일반적으로 한 가지 방법으로 동시에 처리되

기에 어려운 상반관계(trade-off)에 있다고 알려져 왔다. 최근 단일공정으로 NOx와 soot를 동시에 제거할 수 있는 기술로서 촉매를 이용한 방법들이 보고되고 있다[8-12]. 이들은 촉매를 이용하여 NO NO₂ shift reaction과 soot의 동시산화를 보고하거나 NO₂ 존재시 soot의 산화반응에 미치는 영향에 대하여 보고하여 NOx, soot의 동시저감을 피하였다. 하지만 DPF소재에 촉매를 직접 코팅하여 각 물질의 반응특성을 조사한 연구는 없다. 특히 DPF로서 우수한 열전달 성능을 가진 메탈 소재 DPF에 촉매 기능성을 부여하여 일부 NOx와 soot를 동시에 저감한다면 후공정인 SCR에서 저감할 NOx의 총량이 감소하여 더욱 우수한 NOx 제거성능을 유도할 수 있으므로 매우 중요한 연구라 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 메탈 섬유 소재에 활성금속을 코팅하여 기존 분말촉매와의 soot 산화특성과 NOx 저감성능을 비교, 평가하였으며, 운전 상 발생할 수 있는 열충격에 대해서 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 촉매 제조 방법

Metal fiber 소재는 국내 F사에서 DPF의 재료로 사용되는 상용제품을 사용하였다. 소재는 활성금속을 코팅하기 전에 metal fiber에 대하여 900 °C에서 1 h 동안 열처리를 가한 후에 사용하였다. 사용된 metal

† 교신저자(e-mail: schong@kyonggi.ac.kr)

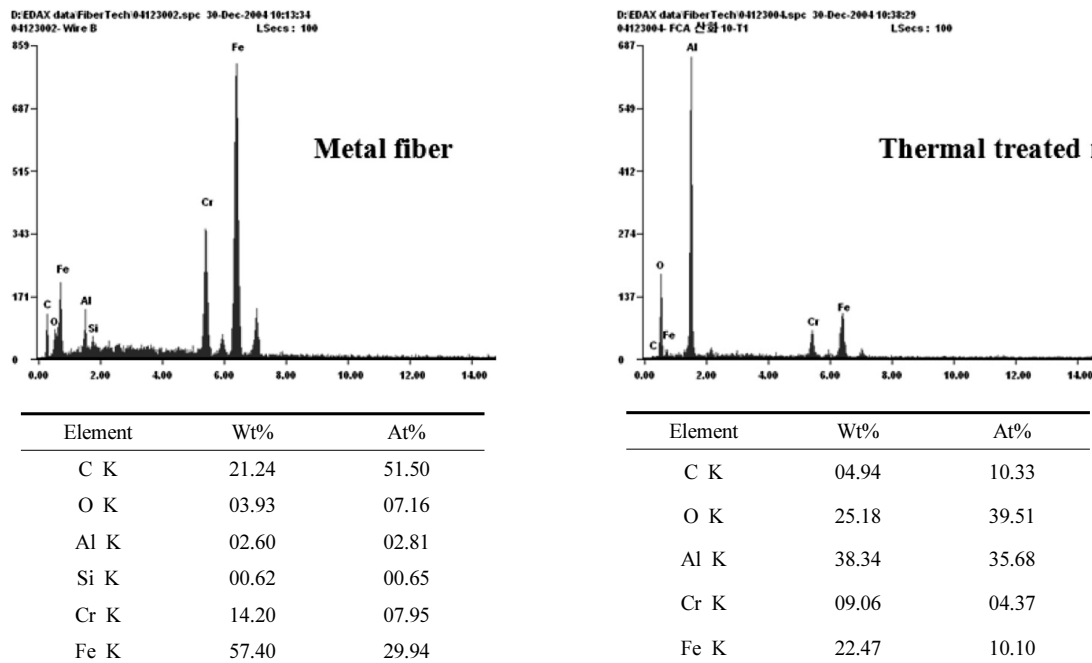


Figure 1. SEM & EDS analysis of metal filter material.

fiber 소재의 열처리 여부에 따른 표면을 SEM (Scanning Electron Microscope) 및 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 수행하여 Figure 1에 나타내었다. 결과와 같이 900 °C에서 1 h 동안 열 처리함에 따라 소재표면의 Al 함량이 매우 달라지며, 이는 metal fiber 소재의 원료 중 한 성분인 Al₂O₃가 표면에 석출되어 Al 농도가 증가한 것으로 생각된다. 석출된 Al₂O₃는 촉매의 지지체로 매우 잘 사용되는 물질이다. 따라서 상기와 같이 활성금속 담지시 표면의 roughness를 증가시키고 지지체의 역할을 수행할 Al₂O₃ site 증가를 위하여 열처리 후 활성금속을 담지한 후 실험을 수행하였다.

활성금속 담지를 위하여 PtCl₄ 1%를 첨가한 용액을 이용하여 dipping method를 이용하여 코팅 하였으며, 코팅은 1회만 실시하였다. 103 °C dry oven에서 24 h 건조시킨 후 tubular furnace에서 승온속도 10 °C/min으로 300 °C에서 3 h 동안 H₂ 분위기에서 촉매를 환원시켜 표면 chloride를 제거시킨다. 환원된 촉매는 최종적으로 400 °C에서 4 h 동안 공기 분위기에서 소성하여 제조되었다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 실험용 고정층 반응장치

실험 장치는 크게 가스주입부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석부분으로 구성하였으며, Figure 2에 나타내었다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였으며, 반응기로 유입되는 가스주입 부분은 예열을 위하여 heating band를 감아 180 °C로 일정하게 유지하였다. 반응기는 내경 8 mm, 높이 600 mm인 석영관으로 제작하였으며, 촉매층을 고정하기 위하여 quartz wool을 사용하였다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO, NO₂는 화학 발광 분석기(42C HL, Thermo Ins.) 사용하였으며, 분석기로 유입되기 전에 수분은 완전히 제거한 후 분석기로 유입하였다. CO₂는 GC (HP, 5890)를 이용하여 분석 되었으며, 검출기는 TCD, column은 molecular sieve 6A를 사용하였다.

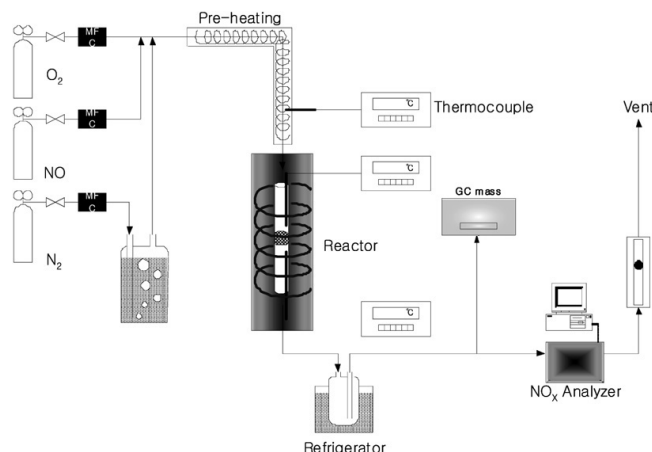


Figure 2. Schematic diagram a fixed bed reaction system consisted of gas feeder, main reaction and analysis.

Table 1. Experimental Conditions

Temperatuer (°C)	130 ~ 600	
Inlet gas conc. (N ₂ balance)	NOx (ppm)	400
	O ₂ (%)	15
	H ₂ O (%)	8
Space velocity (h ⁻¹)	100000	
Total flow (cc/min)	500	

2.2.2. 반응 활성 실험

촉매의 균일성을 유지하기 위하여 제조된 분말 촉매를 유압프레스를 이용하여 5000 pound의 힘을 가하여 펠렛을 제조한 후 40~50 mesh 크기의 촉매를 선별하여 얻었다. 위와 같이 제조된 촉매를 이용하여 촉매의 NO 산화실험과 촉매의 soot 산화실험, 그리고 주입 NOx의 존재시 촉매의 soot 산화실험을 실시하였다.

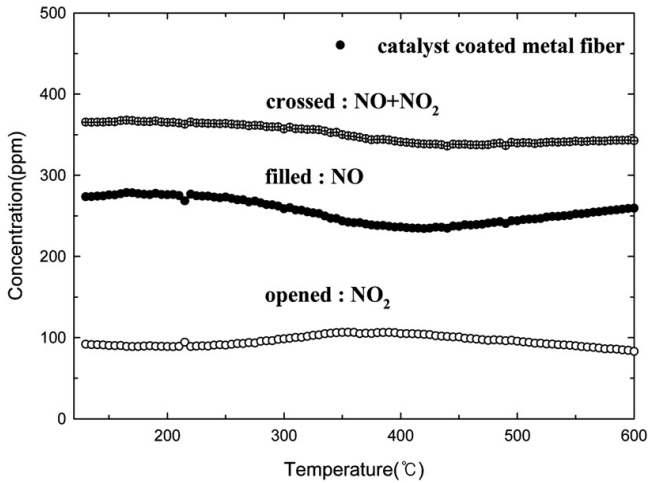


Figure 3. The characteristics of NOx oxidation over Pt coated metal filter material.

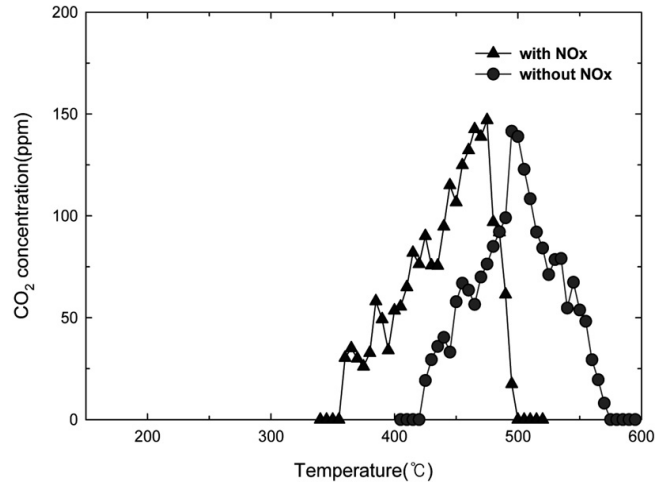


Figure 4. The effect of NOx on soot oxidation over Pt coated metal filter material.

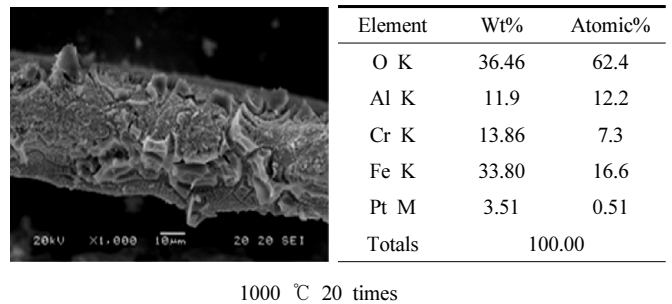
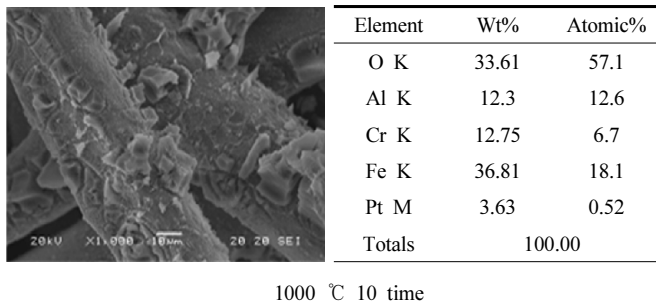
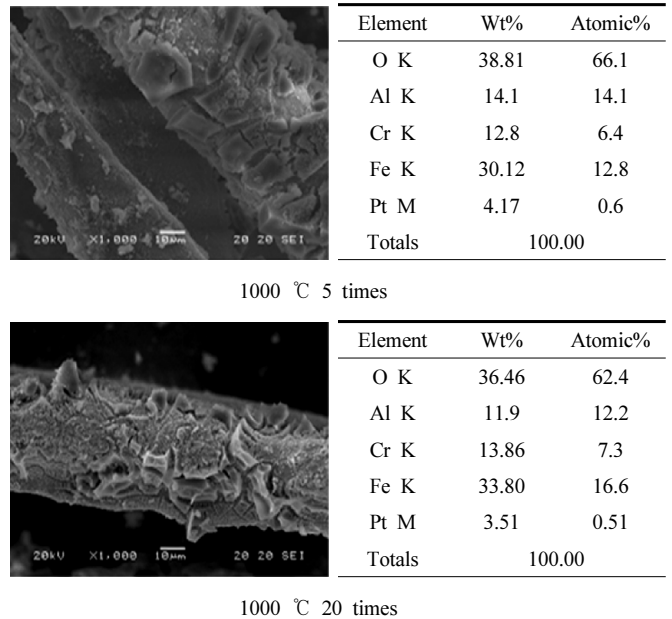
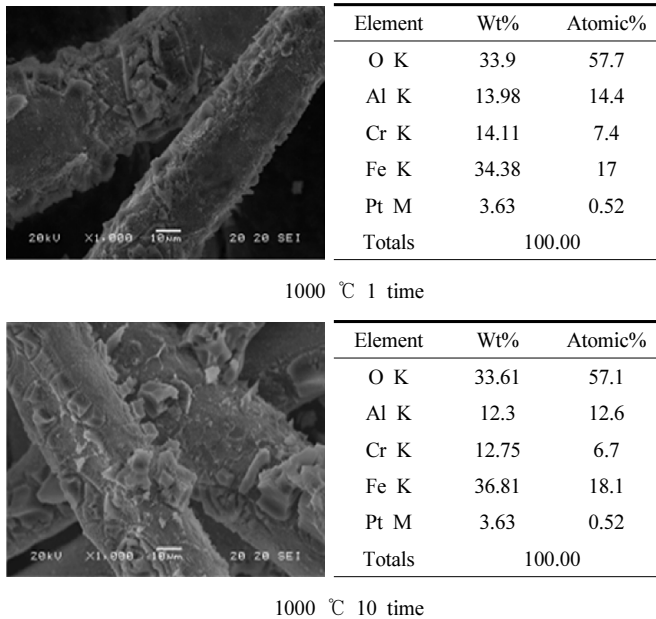


Figure 5. SEM & EDS analysis of metal filter material Pt coated according to thermal shock frequency.

NO 및 soot 산화실험 변수는 Table 1에 정리하였고, 실험은 다음과 같은 순서로 수행되었다. 먼저 촉매 일정량을 반응기 내로 충전하고, 15% O₂/N₂ 가스를 반응기 내로 주입하여 120 °C에서 30 min간 유지한다. 실험온도가 정상상태에 도달하면 일정량의 모사가스를 반응기 내로 주입한 후 생성물의 농도가 일정해질 때까지 반응실험을 지속시켜 이때의 농도를 기록한다. Soot 산화 실험은 촉매와 soot를 막사사발을 이용하여 물리적으로 혼합한 후 충전하여 실험을 수행하였다.

촉매의 열충격 영향을 조사하기 위한 toluene 산화실험은 주입농도 1000 ppm toluene/Air, 전체유량 1.5 L/min으로 수행되었으며, 반응온도 150~500 °C까지 조사되었다. 상기 실험과 마찬가지로 실험온도가 정상상태에 도달하고, 생성물의 농도가 일정해지면 그 때의 농도를 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속필터 소재의 NO, Soot 산화 특성

DPF의 원료가 되는 metal fiber를 지지체로 하여 활성물질인 백금을 코팅한 소재의 NO, soot의 산화실험을 실시하였다. Figure 3은 코팅 소재의 NO 산화 실험 결과이다. 반응온도 약 450 °C까지는 NO가 감소하며 NO₂가 증가하는 경향을 나타내었고 그 이상의 온도에서는 NO, NO₂가 원래의 농도를 회복하는 경향을 나타낸다. 이러한 경향은 이전 연구[1,13]인 촉매를 이용한 NOx 산화 특성과 매우 유사한 결과이다. 즉, 반응온도가 증가할수록 활성금속인 Pt 상에서 NO가 NO₂로 전화가 일어남을 나타낸 것이라 할 수 있다. 그리고 별도의 환원제 없이도 일부 NOx는 N₂로 직접 분해되는 NOx 분해반응도 일어남을 전체 NOx 농도의 감소로 확인 할 수 있다.

Figure 4는 soot만이 존재할 때와 NOx가 공존하는 경우의 산화특성

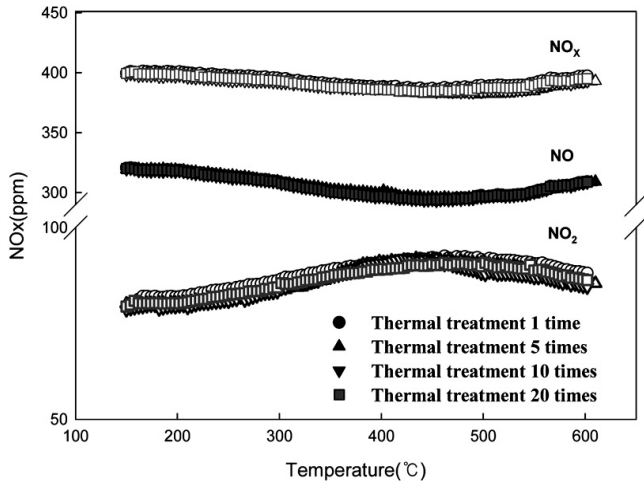


Figure 6. The effect of thermal shock on NOx oxidation rate over metal filter material Pt coated.

을 나타낸 결과이다. 반응가스 중 NOx가 존재하는 경우에서의 soot 산화실험은 생성물인 NO₂에 의하여 영향을 받는지 여부 때문에 중요하다. 또 실제 자동차에서 Pt계 촉매가 적용이 될 때 NOx와 soot가 독립적으로 배출되지 않으므로 동시에 두 물질이 존재하는 조건에서의 실험이 필요하다. Figure 4에 나타난 것과 같이 NOx가 공존하지 않을 경우, 약 420 °C에서부터 soot가 CO₂로 산화가 시작됨을 나타내고 있고 500 °C 근처에서 가장 많은 산화가 일어나고 있음을 나타낸다. 배가스 중 NOx가 존재할 때의 soot 산화 특성은, 산화시작 온도가 약 350 °C 영역으로 이동되며, CO₂로의 산화가 최대로 일어나는 온도도 440 °C로서 반응온도 영역이 전체적으로 저온으로 이동하는 경향을 보인다. 이는 NO 산화반응에 의하여 생성된 NO₂가 soot 산화반응의 산화제로 작용하여 반응활성이 증가되는 경향을 나타내는 것이며, 촉매를 사용하여 상기와 같은 결과를 보였던 이전 연구와 잘 일치함을 확인할 수 있다[1,13].

3.2. 금속필터 소재의 열충격에 관한 연구

금속필터의 열에 대한 안정성을 조사하기 위해 1000 °C에서 1 h 동안 열충격을 가한 소재의 열충격 실시 횟수에 따른 표면특성을 SEM 및 EDS 분석을 조사하였다. Pt가 활성금속으로 코팅된 금속필터 소재에 열 충격을 가한 Figure 5에 나타난 SEM 분석결과를 보면 횟수가 증가됨에 따라 부분적으로 금속 탈리가 다소 일어나지만 거의 동일한 표면을 보이는 것을 확인할 수 있다. 또한 EDS 분석에서, 표면상에 금속필터의 주성분인 Fe, Cr, Al의 구성비가 거의 동일한 것을 확인할 수 있으며 백금촉매의 양을 무게%로 볼 때 횟수가 증가됨과 상관없이 비교적 일정한 것을 볼 수 있었다. 이는 이상연소에 의한 고온으로의 발열현상에서도 잘 견딜 수 있는 촉매소재로 사용될 수 있음을 시사하는 결과이다.

열충격에 의한 NOx의 산화특성을 Figure 6에 나타내었다. 실험결과 코팅된 필터소재들의 NO가 NO₂로의 산화반응은 시작온도와 최고 온도, 그리고 종결온도가 유사한 특성을 나타내었다.

Figure 7에는 백금 코팅 메탈필터소재의 열충격 실시 횟수별 산화 특성의 변화를 조사하기 위하여 toluene 산화실험 결과를 나타내었다. 열충격 실시 횟수가 증가하여도 toluene 산화력은 거의 변하지 않는 것을 확인할 수 있다. Kim 등[1]은 촉매의 열충격에 의한 활성저하에 대한 원인은 지지체의 상전이 및 활성금속의 소결현상임을 보고한 바

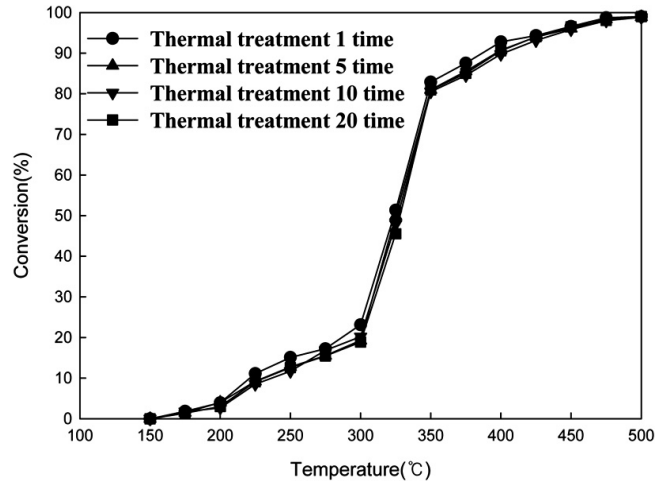


Figure 7. The effect of thermal shock on toluene oxidation rate over metal filter material Pt coated.

있다. 본 연구의 백금 코팅 메탈필터 소재는 상기 SEM, EDS 분석결과 열충격에 의해 표면 특성이 변하지 않은 특성을 보였다. 따라서 소재 고유의 산화특성이 거의 변하지 않았다고 판단된다.

4. 결 론

백금이 코팅된 메탈 필터 소재를 이용한 NOx, soot 산화특성에 대한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

백금을 코팅하여 제조된 메탈 필터 소재는 약 10~20% 사이의 NOx 산화력과 soot를 완전히 산화할 수 있으며, Pt/TiO₂ 또는 Pt/Al₂O₃ 촉매와 마찬가지로 NOx가 공존할 시 NO₂가 산화제로 작용하여 soot 산화 시작 온도 및 최고 온도가 30 °C 정도 저온으로 이동하는 특성을 나타낸다. 또한 메탈 필터 소재는 1000 °C의 고온 열충격에 대해서도 표면 특성이 거의 변화가 없어 활성에 있어 우수한 안정성을 나타낼 수 있으므로 향후 DPF에 새로운 기능을 부여하는 기술의 핵심소재로 개발 될 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. S. S. Kim, H. J. Choi, and S. C. Hong, *Appl. Chem. Eng.*, **20**, 437 (2009).
2. K. S. Kang, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **8**, 26 (2005).
3. L. Castoldi, R. Matattese, L. Lietti, and P. Forzatti, *Appl. Catal. B: Environ.*, **64**, 25 (2006).
4. J. S. Yang, S. S. Hong, K. J. Oh, K. M. Cho, B. G. Ryu, and D. W. Park, *Appl. Chem.*, **1**, 648 (1997).
5. R. J. Farrauto, K. E. Voss, and R. J. Heck, SAE 932720.
6. R. Beckmann, W. Engeler, and E. Mueller, SAE 922330.
7. J. S. Yang, S. S. Hong, K. J. Oh, K. M. Cho, B. G. Ryu, and D. W. Park, *Appl. Chem.*, **1**, 429 (1998).
8. J. Oi-Uchisawa, S. Wang, T. Nanbaa, A. Ohi, and A. Obuchi, *Appl. Catal. B: Environ.*, **44**, 207 (2003).
9. B. A. A. L. van Setten, J. Bremmer, S. J. Jelles, M. Makke, and J. A. Mouljijn, *Catal. Today*, **53**, 613 (1999).
10. S. Biamino, P. Fino, D. Fino, N. Russo, and C. Badini, *Appl. Catal. B: Environ.*, **61**, 297 (2005).

11. A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, and J. A. Moulijn, *Catal. Lett.*, **99**, 203 (2005).
12. A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, and J. A. Moulijn, *J. Catal.*, **230**, 237 (2005).
13. S. S. Kim, K. H. Park, and S. C. Hong, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 178 (2010).