

B-1 디젤자동차 배출가스 저감을 위한 Pt, Pd 촉매의 특성분석 및 W 첨가에 따른 CO, C₃H₆, SO₂ 산화반응 활성에 관한 연구

A Study of CO, C₃H₆ and SO₂ Oxidation for Diesel Emission Control
over Pt, Pd, Pt-W and Pd-W Catalysts and their Characterization
임재영·김태원·정우식·김경림
연세대학교 화학공학과

I. 서론

디젤자동차는 가솔린 자동차에 비하여 상대적으로 높은 연료 소비 효율을 가지며 고출력을 낼 수 있다는 장점을 가지고 있다. 특히 우리 나라의 경유 가격이 휘발유 가격에 비해 상대적으로 낮으며, 세금 우대 정책으로 인하여 상대적으로 낮은 유지비가 들어가는 특성 때문에 디젤 자동차에 대한 수요가 증가되고 있는 실정이다. 그러나 이들 디젤 자동차는 CO, 탄화수소(HC : Hydrocarbon), NO_x, SO₂, 입자상물질과 같은 여러 가지 공해 물질을 많이 배출하고 있으며, 특히 이들 중 고비점의 연료와 저온에서 연소되는 디젤엔진의 연소특성 때문에 소위 HC 중 매연이라 일컬어지는 입자상물질의 배출이 많다. 입자상물질은 미연소된 탄소(soot) 부분에 여러 종류의 고비점 탄화수소가 흡착 또는 응축되고, 아울러 여러 종류의 금속, 수분 및 황산염이 부착되어 형성된다. 입자상물질의 크기는 보통 0.1 - 0.3 μm 의 아주 미세한 입자로 우리가 호흡하여 체내에 흡입되는 경우에 폐 깊숙히 침투하여 장시간 체류한다. 더욱이 입자상물질에 존재하는 여러가지 다핵방향족 화합물은 발암물질로 알려져 있다. 입자상물질 중 soot 뿐만 아니라 궁극적으로 용해성 탄화수소(SOF : Soluble Organic Fraction)까지 제거하기 위해서는 촉매를 이용한 후처리 장치의 이용이 매우 우수한 방법으로 알려져 있다. 후처리 장치는 산화촉매를 이용하여 입자상 물질의 25-80%에 이르는 SOF까지 제거함으로써 전체적인 입자상물질의 배출을 감소시키는 효과적인 방법이다. 여러 가지 문헌에서 CO, HC(SOF등)을 산화시킴으로써 이들 물질을 저감시키는 방법에 대해 논의되어 있는데 상관성이 매우 큰 것으로 보고되어 있다. 산화촉매로 이용되는 것은 주로 귀금속계 촉매들(주로 Pt, Pd)이다. 이들 귀금속계 촉매들은 CO, HC의 산화에는 효과가 큰 반면 배기가스 중에 포함된 SO₂를 SO₃로 산화시킴으로써 생성된 SO₃가 다시 배기가스 중에 포함된 H₂O와 결합하여 황산이 되면서, 오히려 주변의 미연소 HC를 침착하여 입자상물질을 더욱 증가시킬 수 있는 단점이 있다. 그러므로 입자상물질중의 SOF를 충분히 산화시키면서 동시에 배기가스 중 SO₂의 산화를 억제시키는 촉매의 개발이 무엇보다도 시급한 과제라 하겠다.

본 연구에서는 기존의 담체인 alumina 외에 silica 로 액체상태인 colloidal silica 를 이용하여 각각의 담체에 대한 SO₂의 영향을 황의 저장과 배출실험을 통해 알아보고 반응물로 CO, HC를 사용하였고, HC은 C₃H₆를 이용하여 Pt, Pd, W촉매를 각각 또는 혼합하여 alumina와 silica 담체에 담지시켜 제조하고 표면분석기기(SEM, XRD, TGA, BET, FT-IR)를 이용하여 촉매의 물성을 측정하고, 그 반응특성을 비교하여 고찰하였다.

II. 실험

본 연구에서 사용된 gas는 Union gas Co.의 CO, C₃H₆, SO₂ 그리고 Ar으로 모두 99.8% 이상이며, 질소와 산소도 Union gas Co.의 것으로 98%를 사용하였다. 반응가스는 CO, C₃H₆의 혼합가스를 사용하여 자체 제작한 실험장치에서 실험하였다. 한편, 본 연구에서는 현재 담체로 가장 많이 상용화되어 있는 SiO₂와 Al₂O₃를 담체로 선정하여 비교 연구하였으며, 지지체(substrate)로는 기계적 충격에 강하고 배압의 증가를 막을 수 있는 honey-comb type(Corning Glass Works, 300 cell/in²)을 사용하였다.

III. 결과 및 검토

Du Pont사의 LUDOX AS-40 type의 colloidal silica를 honey-comb type의 구조체를 지지시킨후 150℃에서 건조시켰고, 알루미늄 담체와 비교하기 위해서 4시간동안 공기(air) 분위기로 600℃에서 소성처리하였다. 소성전후의 상태를 확인하기 위해 50,000배로 확대하여 SEM 사진을 찍어본 결과소성전에는 담체의 표면에 요철이 없었으나 소성후 담체 표면에 굴곡이 생김을 알 수 있어서 소성을 일치적으로 한 후 촉매를 담지시켜 촉매가 담체에 의해서 함몰되는 것을 줄이고자 하였다. 지지된 담체의 비표면적을 측정한 결과 SiO₂가 Al₂O₃보다 더 큰 비표면적과 기공부피를 갖음을 알 수 있었다.

제조된 담체의 결정구조 및 결정면을 분석하기 위하여 XRD를 사용하였는데 분석 peak를 확인한 결과 제조된 것이 Al₂O₃임을 확인할 수 있었고, SiO₂는 특성 peak의 intensity가 크지 않아서 무정형으로 제조되었음을 확인할 수 있었다. 담체(SiO₂, Al₂O₃)의 황저장 특성(Sulfur storage characteristics)을 알아보기 위해 SO₂를 100℃, 300℃, 500℃, 300℃의 순서대로 5시간씩, 모두 20시간동안 100 ml/min으로

로 흘려준 후 탁도분석법, TGA, FT-IR로 알아본 결과 Al_2O_3 의 경우가 SiO_2 보다 더 많은 황이 저장됨을 확인할 수 있었다. SiO_2 와 Al_2O_3 의 담체에 Pd이 담지된 촉매로 온도에 따른 C_3H_6 의 산화반응 전환율을 살펴본 실험에서 전반적으로 SiO_2 를 담체로 사용한 경우가 더 높은 전환율을 보였으나 $500^\circ C$ 에서는 오히려 역전됨을 볼 수 있었다. SiO_2 를 담체로 Pt, Pd 그리고 Pt-Pd를 각각 담지시켜 온도에 따른 C_3H_6 의 전환율을 살펴본 실험에서 Pd-Pt 촉매가 각각의 Pt, Pd 촉매보다 C_3H_6 의 전환율이 더 우수함을 알 수 있었다. Pt와 Pd 촉매에 텅스텐(W)을 첨가하였을 경우, 온도에 따른 C_3H_6 의 전환율을 살펴본 결과 Pt-W 촉매와 Pt을 비교시 Pt-W촉매가 매우 높은 C_3H_6 의 전환율을 보였다. 그리고 Pd와 Pd-W의 경우는 Pd-W가 오히려 더 낮은 활성을 보여주는바 Pd-W계 촉매는 적당치 못함을 알 수 있다. 일반적으로 CO의 산화반응은 HC의 산화반응과 비슷한 경향을 보인다고 보고되고 있다. 따라서 HC의 산화반응중 가장 우수한 촉매인 TWS촉매와 TDS촉매를 대상으로 CO의 산화반응 전환율을 살펴보았는데 역시 CO의 산화반응도 C_3H_6 와 비슷한 경향을 보이며, TWS촉매가 TDS촉매보다 CO의 산화반응이 C_3H_6 와 같이 더 우수함을 알 수 있었다. 디젤자동차 촉매의 비활성화 요인중 제일 큰 인자인 sulfate는 SO_2 가 SO_3 로 전환되면서 주로 생기므로 본 연구에서는 SO_2 로부터 SO_3 로의 전환율을 각각의 촉매상에서 온도변화에 따라 실험을 행하였다. SO_2 의 산화에 미치는 담체의 영향을 알아보기 위해서 Al_2O_3 와 SiO_2 에 Pd를 담지시켜 온도에 따라 실험한 결과 Al_2O_3 가 SiO_2 보다 더 큰 전환율을 보임을 알 수 있었다. 이는 Douglas 와 Robert등의 실험결과와 비슷한 경향을 보이며, 또한 탁도분석, TG분석, FT-IR 분석 결과에서 알 수 있듯이 Al_2O_3 는 SO_2 로 인해 Aluminum sulfate를 형성시켜 SO_2 에 더 많은 영향을 받는데 비해 SiO_2 는 Al_2O_3 보다 상대적으로 SO_2 에 더 적게 영향을 받음을 알 수 있었다. 최근의 연구논문에는 Pd가 Pt보다 SO_2 의 산화능력이 더 낮아서 디젤 자동차 촉매로 보다 더 우수한 활성을 보인다고 보고된바 있어서 담체를 SiO_2 로 선정하여 Pt, Pd 그리고 Pt-Pd를 각각 담지시켜 온도에 따른 SO_2 의 전환율을 알아보았는데 본 연구에서도 역시 Pd가 Pt보다 SO_2 의 전환율에 더 낮은 전환율을 보였으며 Pt-Pd의 경우 더욱 강한 SO_2 의 산화억제력을 보인다는 것을 알 수 있었다. 이로부터 Pt-Pd가 디젤자동차 촉매로 우수함을 알 수 있었다. Pt와 Pd에 텅스텐을 첨가하였을 경우 온도에 따른 SO_2 의 전환율을 살펴보았는데 텅스텐을 첨가하였을 경우가 첨가하지 않은 경우보다 더 낮은 전환율을 보임을 알 수 있었다. 따라서 SO_2 의 영향을 줄이기 위해서는 텅스텐을 첨가하는 것이 우수함을 알 수 있다. 특히 C_3H_6 의 전환율이 가장 우수한 Pt-W 촉매가 SO_2 의 전환율이 낮은 것은 TWS촉매가 본 연구조건에서 디젤자동차에 더욱 우수한 촉매임을 보여주는 결과라 하겠다.

IV. 결 론

- 1) 본 연구에서 담체로 사용된 SiO_2 와 Al_2O_3 를 비교할때 colloidal silica로 부터 제조된 SiO_2 가 Al_2O_3 보다 비교적 균일한 분포를 이루며 비표면적이 더 크고 SO_2 의 산화억제력이 보다 더 뛰어나서 Al_2O_3 보다 우수한 담체임을 확인할 수 있었다.
- 2) 담체의 sulfate 저장특성을 알아보기 위하여 FT-IR분석, 탁도분석, TG분석을 실시한 결과 SiO_2 가 Al_2O_3 보다 더 적은 양의 sulfate를 함유함을 알 수 있었다.
- 3) 본 연구조건에서 C_3H_6 의 산화반응에는 TWS촉매가 우수하였는데, 이는 Pt 와 W의 상승작용에 의한 것이라 사료된다. 그러나 Pt-W촉매는 SO_2 의 산화반응 전환율은 낮는데 이는 W가 SO_2 의 산화를 억제시킨 것으로 사료된다. 따라서 본 연구조건에서 TWS촉매가 디젤자동차 배기가스 촉매로 제일 우수함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. G. E. Andrews, J. E. Ihezor, and S. W. Pang : "Diesel Particulate SOF Emissions Reduction Using an Exhaust Catalyst", SAE, No. 870251(1987)
2. A.P.Gill : "Design Choices for 1990's Low Emission Diesel Engines", SAE, No. 880350(1988)
3. D. J. Ball and R. G. Stack : "Catalysis and Automotive Pollution Control II", Elsevier, New York, (1991)
4. R. A. Baranescu : "Influence of Fuel Sulfur on Diesel particulate Emissions", SAE, No. 881174(1988)
5. D. J., Ball and R. G. Stack : "Catalyst Considerations for Diesel Converters", SAE, No. 902110(1990)
6. K. M. Adams and H. S. Gandhi : Ind. Eng. Prod. Res. Dev., 22, 207(1983)