

디젤 자동차 배출 가스 저감을 위한 Pt, Pd 촉매의 특성 분석 및 W 첨가에 따른 CO, C₃H₆, SO₂ 산화 반응 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

임 재 영* · 김 태 원 · 정 우 식 · 김 경 림

*학생중앙군사학교 연세대학교 학군단

연세대학교 공과대학 화학공학과

(1994년 10월 31일 접수, 1996년 4월 2일 채택)

Jae-Young Lim*, Tae-Won Kim, Woo-Sik Jeoung, Kyung-Lim Kim

*Reserve officers' Training Corps, Yonsei University.

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University

(Received 31 October 1994; accepted 2 April 1996)

Abstract

The catalysts composed of Pt, Pd and W as active-components, Al₂O₃ and SiO₂ as supports, were prepared on the honeycomb type substrates and characterized by BET, SEM, TGA, FT-IR and XRD for diesel emission control. CO, C₃H₆ and SO₂ oxidation was carried out over these catalysts in a fixed bed continuous flow reactor at the temperatures between 100~500°C and reactant gas was composed of 10 vol. % O₂, 1 vol. % CO, 0.8 vol. % C₃H₆ and 88.2 vol. % N₂. It was found that under these experimental conditions, the CO, C₃H₆ oxidation activity of Pt-W catalyst was higher than that of any other prepared catalyst, and this catalyst had also a good inhibition effect on SO₂ oxidation. Also it was shown that the influence of SO₂ on Al₂O₃ was more severe than that of SO₂ on SiO₂.

1. 서 론

디젤 자동차는 가솔린 자동차에 비하여 상대적으로 높은 연료소비효율을 가지며 고출력을 낼 수 있다는 장점을 가지고 있다. 특히 우리나라의 경유가격이 휘발유가격에 비하여 상대적으로 낮으며, 세금우대정책으로 인하여 상대적으로 낮은 유지비가 들어가는 특징때문에 디젤자동

차에 대한 수요가 증가되고 있는 실정이다. 그러나 이들 디젤자동차는 CO, 탄화수소(HC : hydrocarbon), NO_x, SO₂, 입자상물질들과 같은 여러가지 공해물질을 많이 배출하고 있다. 이들 중 디젤자동차의 연소특징인 고비점의 연료사용과 저온에서 연소되는 특성때문에 소위 HC 중 입자상물질의 배출이 많은데, Lox와 Engler (1991)는 그림 1에 도시된 바와 같이 미연소된 탄소부분에 여러 종류의 고비점탄화수소가 흡착 또는 응축이 되

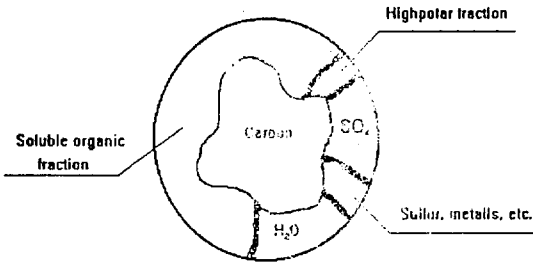


Fig. 1. Composition of diesel particulate[4].

고, 아울러 여러 종류의 금속, 수분 및 황산염이 부착되어 형성된다고 하였다. Baranescu (1988)는 입자상물질의 크기는 보통 0.1~0.3 μm의 아주 미세한 입자로 우리가 호흡하여 체내에 흡입되는 경우에 꽤 깊숙이 침투하여 장시간 체류한다고 밝혔다. 더욱이 입자상물질에 존재하는 여러가지 다핵방향족 화합물은 발암물질로 알려져 있다.

Andrews *et al.* (1987)와 Gill (1988) 등에 의해 입자상물질 중 매연 뿐만 아니라 궁극적으로는 용해성탄화수소(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 입자상 물질의 배출을 감소시키는 효과적인 방법이다. 여러가지 문헌에서 CO, HC (SOF 등)을 산화시킴으로써 이들 물질을 저감시키는 방법에 대해 논의되어 있는데 상관성이 매우 큰 것으로 보고되어 있다.

Ball과 Stack (1990)에 의하면 이들 산화촉매로 이용되는 촉매는 주로 귀금속계촉매들(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 증가시키는 단점이 있다. 그러므로 입자상물질 중의 SOF를 충분히 산화시키면서 동시에 배기가스 중의 SO₂의 산화를 억제시키는 촉매의 개발이 무엇보다 시급한 과제라 하겠다.

본 연구에서는 담체에 대한 SO₂의 영향을 알아보고자 기존의 담체인 alumina 외에 silica로서 colloidal silica를 이용하여 황의 저장과 배출특성을 알아보았다. 다음으로 Pt, Pd 그리고 W를 각각 혹은 혼합하여 alumina와 silica담체에 담지시켜 촉매를 제조하였으며,

이 촉매를 가지고 표면분석기들인 SEM (scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffractometer), TGA (thermal gravimetric analyser), BET (Brunauer Emmett & Teller 표면적 측정장치), FT-IR (fourier transform infrared spectrometer)로 촉매의 물성을 측정하였으며, 반응가스로 CO와 C₃H₆, SO₂ 등을 이용하여 촉매의 반응특성과 활성을 비교, 고찰하였다.

2. 이 론

Lox와 Engler (1991)에 의하면 디젤자동차에 사용되고 있는 경유는 고비점 유출분이므로 고비점 탄화수소 성분이 많고, 황화합물이 가솔린에 비해 약 10배 정도 많이 포함되어 있으며, 디젤자동차는 가솔린 자동차에 비해 산소가 충분한 상태에서 연소되기 때문에 상대적으로 CO의 배출이 적고, NO_x는 가솔린 자동차에 비해 디젤자동차가 농도는 비슷하나 엔진의 배기량차이 때문에 문제가 되며, 매연은 디젤자동차가 가솔린 자동차에 비하여 근사적으로 30~100배 더 많이 배출하여 주 배출원이 된다고 하였다.

또한, SO₂는 연료속에 포함된 황의 연소에 의해서 연소실속에서 형성되는데, 대체로 연료 중의 황의 99%가 엔진에서 SO₂로 전환된다고 보고되고 있다. CO, HC과 SOF를 산화시키기 위한 촉매전환기가 부착된 디젤자동차에서는 이들의 산화와 병행하여 SO₂가 SO₃로 산화된 후 황산염을 포함하는 분진이 생성되는데 이는 결과적으로 입자상물질의 양을 증가시킨다. Ball과 Stack (1990)에 의하면 황산은 자동차에서 다음과 같은 3가지 형태로 발생된다.

- 1) 연소실에서 형성된 SO₃가 배기가스 중의 물과 결합하여 황산이 된다.
- 2) 촉매에 의해서 SO₂가 SO₃로 산화된 후 배기가스 중의 물과 결합하여 황산을 형성한다.

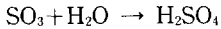
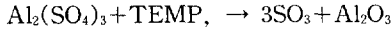


- 3) 담체에 저장된 SO₂가 높은 온도구간에서 방출되어 형성되는데 알루미늄의 경우 저장하고 방출한다. 여기서 방출된 SO₃가 다시 배기가스 중의 물과 반응하여 황산이 된다.

저장 (Storage) :



방출 (Release) :



디젤자동차 배출가스는 그 온도가 가솔린 자동차에 비해 낮기 때문에 CO, HC (SOF, 매연) 등이 촉매와 많이 충돌할 수 있어서 일단은 물리적 흡착이 많이 일어나도록 기회를 제공하는 것이 무엇보다 중요하다. 이러한 조건을 충족시키기 위해 디젤자동차의 지지체 (substrate)의 형태는 굴곡 (tortuous flow path)을 가진 지지체가 제안되고 있으나 입자상물질의 침착, 증가로 인해 지속적으로 사용할 경우 배압의 증가로 인한 자동차 출력의 감소 등이 무엇보다 큰 단점으로 지적되고 있는 실정이다. 따라서 현재 디젤자동차에서도 기계적 충격에 강하고 배압의 증가를 막을 수 있는 세라믹 벌집형 지지체 (ceramic honeycomb type)의 이용에 관해서 보다 더 많이 연구되고 있는 실정이며, wire mesh나 기타 다른 지지체는 이용하는 사례가 비교적 적은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 세라믹 벌집형 지지체를 사용하였다. 세라믹 monolith에 촉매성분을 담지시키기 전에 점착력을 강화한 단체를 먼저 담지시켜 10~15 μm 두께의 박막을 형성시키는데, 주로 많이 사용되는 담체는 SiO₂, Al₂O₃ 그리고 TiO₂ 등이다. 위와같이 함으로써 표면적이 80~120 m²/g으로 대폭 증가되고 촉매성분의 담지를 용이하게 할 뿐만 아니라 안정제 (stabilizer)의 역할도 한다고 김상환 (1990)은 밝혔다.

3. 실험

3.1 촉매의 제조 및 반응실험

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. 담체를 지지체에 담지시켜 적절한 비표면적을 얻기 위해서는 wash-coating method를 이용하였다.

지지체 및 담체에 Pt 및 Pd를 담지시키기 위해서 Pt 촉매 용액은 H₂PtCl₆ · 6H₂O (특급시약 : Osaka Noble Chemical Co.)를 증류수에 녹여 제조하였으며, PdCl₂ (특급시약, 純正化學株式會社)에 진한 NH₄OH (34%)을 첨가하면서 70~80°C 정도로 가열하여 용해시킨 후 증류수를 첨가하여 원하는 농도의 Pd촉매용액을 Stiles (1983)가 제안한 대로 준비하였다. Pt-Pd용액은 위 두 용액을 혼합하여 만든다. 이렇게 담지된 촉매는 dipping과 150°C에서 24시간 안의 건조

Table 1. List of prepared catalysts.

Symbols	Catalysts	Contents
DA	Pd/Al ₂ O ₃	0.47 g/La(0.0029 g/gb)
TS	Pt/SiO ₂	0.47 g/L(0.0029 g/g)
DS	Pd/SiO ₂	0.47 g/L(0.0029 g/g)
TDS	Pt-Pd/SiO ₂	각각 0.235 g/L(0.00145 g/g)
TWS	Pt-WO ₃ /SiO ₂	0.47, 0.2 g/L(0.0029, 0.0014 g/g)
DWS	Pd-WO ₃ /SiO ₂	0.47, 0.2 g/L(0.0029, 0.0014 g/g)

a : 담지된 촉매의 양/Honey-comb type 지지체 부피
b : 담지된 촉매의 양/담체의 양

과정을 반복한 후 400°C에서 5시간 동안 소성하여 제조하였다. 제조된 촉매의 명칭은 표 1과 같다.

본 연구에서 사용된 gas는 Union gas Co.의 CO, C₃H₆, SO₂ 그리고 Ar으로 모두 99.8% 이상이며 Ar balance를 취하여 사용하였고, 질소와 산소도 Union gas Co.의 것으로 98%를 사용하였다. CO gas는 Molecular sieve 5A를, HC는 Porapak Q를 충전 (packing)하여 순도를 확인하였다.

CO와 C₃H₆의 전환특성 및 SO₂에 의한 피독의 영향을 알아보기 위해 제작된 장치는 관형 연속 흐름반응기로서 재질은 stainless steel이다. Regulator를 통과하여 나온 각각의 gas는, CO와 C₃H₆의 경우는 needle valve를 사용하여 흐름을 제어하고 ball flow meter를 사용하여 정량하였으며, 유량이 많은 N₂는 metering valve를 사용하였다. 유량이 적은 gas들은 흐름의 역류를 방지하기 위하여 check valve를 설치하였으며 각각의 gas는 filter를 설치하여 불순물을 걸러내었다. 가스의 유량은 venting되는 gas를 포집하여 flow를 보정하였다. 기체의 무게에 따라서 유량계 눈금이 지시하는 양과 실제 가스의 유량이 다르게 나타나는데 이의 보정을 위하여 soap flowmeter를 사용하였다.

다음으로 이들 gas들이 원활하고 일정하게 섞이게 하기 위하여 capillary를 통과한 후 mixing chamber에서 섞이도록 하였으며, 여기서 나온 gas들이 예열기에서 가열된 후, 촉매가 충전된 반응기를 통과하도록 하였다. 반응기내로 기체가 유입될 때 1/4 inch관으로 유입되므로 가스의 집중을 만들기 위하여 촉매층 앞에 가스분산판을 설치하였다. 반응기는 온도구배가 생기지 않도록 하기 위하여 예열관에 가깝게 설치하였고, 반응기 외부를 내화 모르타르와 유리솜으로 밀봉하였다. 6-way valve로 반응기에서 나온 gas가 sampling loop를 지나도록하여 이를 on-line으로 연결된 GC (Hewlett Packard Co. 5890 A)의 TCD로 분석하였으며 이의 조작조건을 표 2에 나타내었다. 본 연구의 실험조건으로

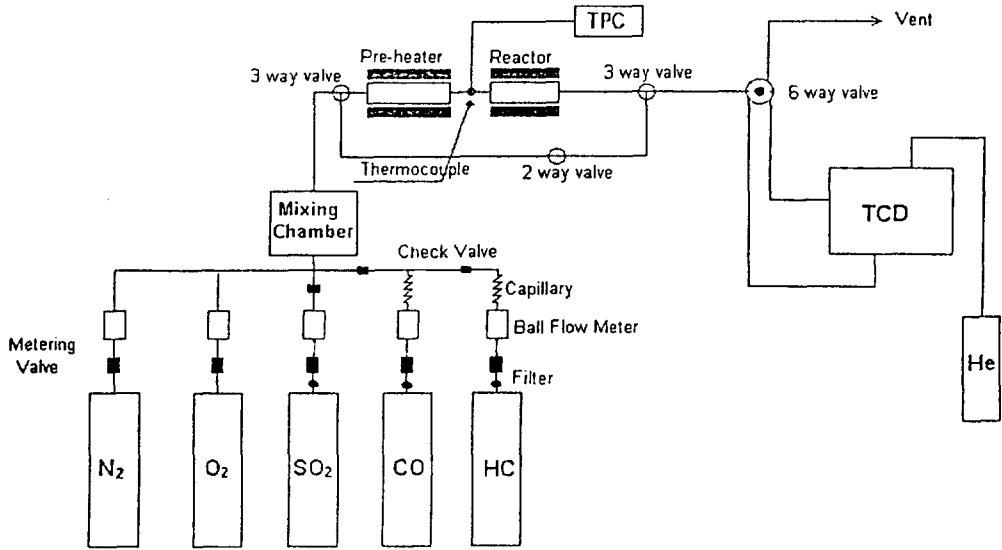


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 2. Operating conditions of G.C.

Items	Conditions
1. Packing material	Chromosorb 102 (80-100 mesh)
2. Column size	ID 1/8 inch × 3.3 m s. s. tube
3. Detector	TCD
4. Carrier gas	He
5. Operation conditions	
* Oven temp.	2 min at 83°C, 35°C/min to 120°C and hold
* He flow rate	40 ml/min
* Sensitivity	4
* Attenuation	16
* Chart speed	2 min/cm
* Sample amount	0.5 ml
* End time	8 min

Table 3. Operating conditions.

N ₂	88.15%	
CO	1%	10 ml/min
O ₂	10%	100 ml/min
C ₂ H ₆	0.8%	
SO ₂	0.05%	
반응온도(°C)	100~500	
GHSV(h ⁻¹)	18,000	

는 온도 100~500°C, 압력은 상압의 범위에서 행하였으며 본 연구에서 행한 성능시험 조건을 표 3에 나타내었고, 실험장치를 그림 2에 나타내었다.

4. 결과 및 검토

4. 1 담체 및 촉매의 물성측정

4. 1. 1 담체의 물성측정

지지체에 wash-coat를 시키기 위하여 균일한 도포와 흡착력 유지에 좋고 높은 표면적을 유지하여 적절한 Pore size와 촉매의 분산을 일정하게 하며 사전에 조절

할 수 있는 Du Pont사의 LUDOX AS-40 type의 colloidal silica를 honey-comb type의 구조체를 지지시킨 후 150°C에서 건조시켰고, 그 후 소성온도를 결정하기 위해서 열질량분석법(TGA : Thermal Gravimetry Analysis)으로 분석하였으나 그림 3에서 보는 바와 같이 거의 변화가 없는 것으로 보아 NH₃나 H₂O가 모두 탈착된 것으로 사료된다. 하지만 알루미늄 담체와 비교하기 위해서 4시간동안 공기분위기로 600°C에서 4시간 소성처리하였다.

소성전후의 상태를 확인하기 위해 silica담체에 대하여 SEM(scanning electron microscopy, H-6010, Hitachi)을 찍었다. 배율은 5만배이며, 이를 그림 4에 나타내었다. 소성전에는 담체의 표면에 요철이 없었으나 소성 후 담체 표면에 굴곡이 생김을 알 수 있어서 일차적으로 소성을 한 후 촉매를 담지시켜 촉매가 담체에 의해서 함몰되는 것을 줄이고자 하였다.

한편, 촉매 담체로서 가장 많이 쓰이는 담체재료 중의 하나가 alumina인데 본 연구에서 사용된 alumina를 얻기 위한 시약은 수산화 알루미늄 (Al(OH)₃ : Junsei chemical Co.)과 알루미늄 나이트레이트 (Al(NO₃)₃ · 9H₂O : Junsei chemical. Co.)로서 모두 99.9%의 1급 시약을 사용하였다. 이들 시약을 Stiles (1983)가 제안한 대로 순도 99.9%의 순수 증류수에 넣

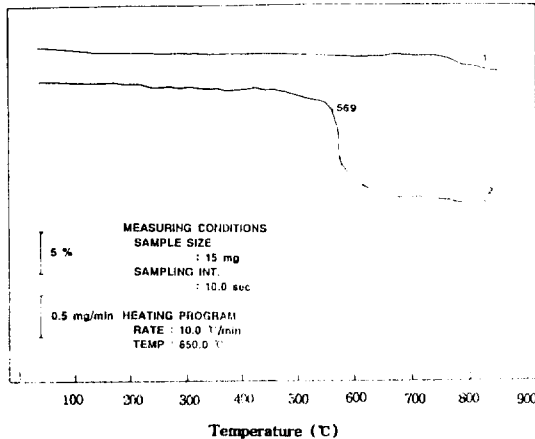


Fig. 3. TGA curves showing effects of temperature on supports. 1) SiO₂, 2) Al₂O₃

고 분쇄하여 슬러리로 만들고 honey-comb type의 지지체를 슬러리에 넣어 적신 후 통과되는 슬러리는 공기를 불어서 제거하여 가능한 균일하게 지지되도록 하였다. 이렇게 제조된 담체와 지지체의 적절한 소성온도를 정하기 위하여 150°C에서 24시간 건조시킨 후 TGA를 통하여 분석한 결과 그림 3과 같이 569°C에서 큰 변화를 보임을 알 수 있었고 이 온도에서 나이트레이트기 (NO₃⁻)나 기타 물질들의 분해탈리작용이 일어남을 알 수 있으므로, 600°C를 소성온도로 정하여 150°C에서 건조시키고 600°C에서 4시간 소성시켜 제조하였다.

지지된 담체의 비표면적을 측정하기 위하여 Surface Area Analyzer (ASAP 2000, Micromeritics Co.)를 이용하였다. 사용기체로는 N₂ (Samheung Gas Co. 순도 99.8%)를 사용하였으며, 표 4에 제조된 담체의 비표면적, 기공크기를 나타내었다. SiO₂가 Al₂O₃보다 더 큰 비표면적과 기공부피 (pore volume)를 갖음을 알 수 있었다.

Table 4. Surface area of supports.

Supports	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average Pore diameter (Å)
Al ₂ O ₃	128.2	0.20	68
SiO ₂	148.5	0.25	62

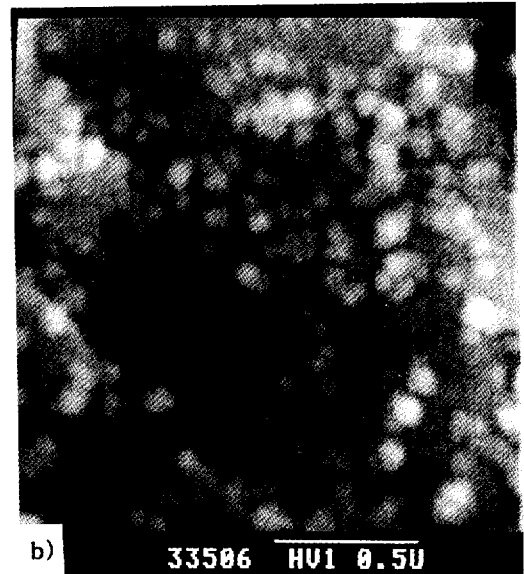
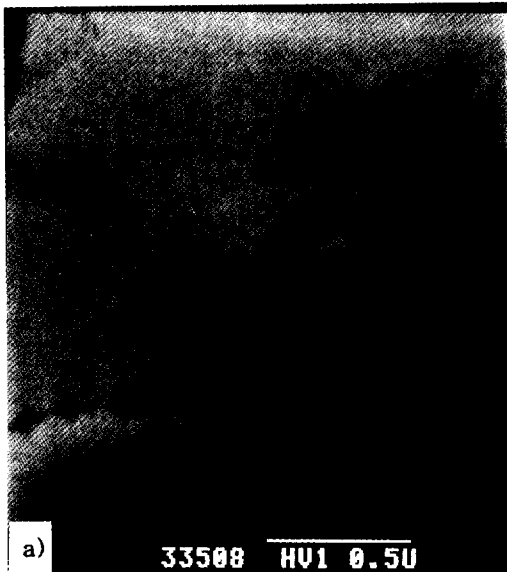


Fig. 4. SEM photographs of silica.
a) before calcination, b) after calcination (500°C, 4hr)

4. 1. 2 촉매의 물성측정

제조된 담체의 결정구조 및 결정면을 분석하기 위하여 XRD (D/MAX-II, Rigaku)를 사용하였다. 분석조건은 target으로 Cu $k\alpha$, filter로는 Ni, Scanning Speed는 4°/min, 2 θ 값의 범위는 20~80°이었다. 그림 5에서와 같이 제조된 것의 특성 peak를 확인한 결과 Al₂O₃임을 확인할 수 있었고 SiO₂는 특성 peak의 intensity가 크지 않아서 부정형으로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

담체 (SiO₂, Al₂O₃)는 SO₂를 저장하거나 방출하는 성질이 있다고 Ball과 Stack (1990) 등이 보고하는 바 본 연구에서는 이를 확인하기 위해서 SO₂ (SO₂ 5%, Ar balance)를 100°C, 300°C, 500°C, 300°C의 순서대로 5시간씩 모두 20시간 동안 100 ml/min으로 흘려준 후 황저장 특성(sulfur storage characteristics)를 살펴보았다. 이 때 Al₂O₃와 SiO₂를 48~100 mesh (147~295 μ m)의 입자크기로 사용하였다.

황을 저장하는 특성은 디젤자동차 촉매의 기공을 막거나 또는 담체의 Al 또는 Si와 결합하여 sulfate를 형성하여 촉매를 비활성화시키는 주된 원인으로 디젤자동차 촉매의 비활성화의 가장 중요한 원인이 되므로 이의 확인이 무엇보다 중요하다고 하겠다. Sulfur가 어느 정도 저장되었는지를 알아보기 위하여 각각의 온도에서 5시간

동안 aging된 촉매를 acid로 추출한 후 ASTM D516 분석방법으로 분석하는 탁도분석법으로 황의 저장량을 알아본 결과 SiO₂에서는 거의 황성분이 검출되지 않았으나 Al₂O₃에서는 900~1800 ppm 정도 검출되었다. 이는 Al₂O₃는 SiO₂와 반응하여 황화합물을 형성하는 양이 상당량 존재한다는 것으로 볼 수 있고 SiO₂의 경우에는 SO₂와 거의 반응을 하지 않거나 반응을 하더라도 그 결합이 강해 산에 의해서 용해되지 않은 것이라 사료된다. 탁도분석법 분석결과에는 표 5에 나타내었다. 분석절차는 시료를 산으로 전처리 한 후 Glycerin을 산과 1:1 비율로 첨가하고 NaCl용액과 BaCl₂를 첨가한 후 wavelength로 측정하였다.

20시간 후에 SO₂ 하에서 aging된 담체를 질소를 carrier gas로 분당 10°C씩 승온하여 TGA를 이용하여 분석한 결과를 그림 6에 나타내었다. 이를 살펴보면, Al₂O₃ 같은 경우 SiO₂보다 더 많은 황이 저장됨을 알 수

Table 5. The amount of sulfate measured by turbidimetric method.

Supports		Contents
SiO ₂	100°C (0~5 hrs)	nondetectable
	300°C (5~10 hrs)	"
	500°C (10~15 hrs)	"
	300°C (15~20 hrs)	"
Al ₂ O ₃	100°C (0~5 hrs)	900 ppm
	300°C (5~10 hrs)	1400 ppm
	500°C (10~15 hrs)	1300 ppm
	300°C (15~20 hrs)	1800 ppm

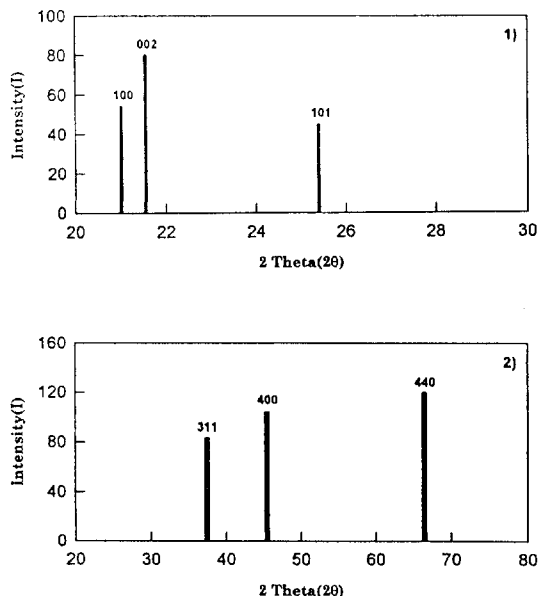


Fig. 5. XRD patterns of supports. 1) SiO₂, 2) Al₂O₃

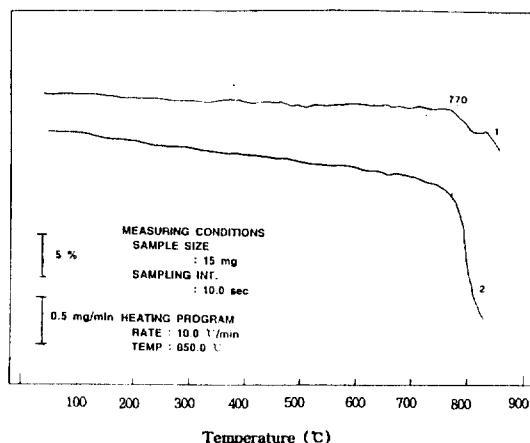


Fig. 6. TGA curves effects of SO₂ storage over supports. 1) SiO₂, 2) Al₂O₃

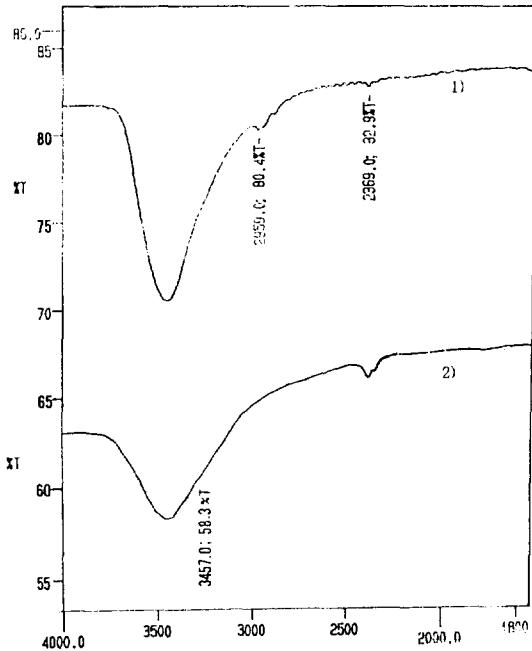


Fig. 7. FT-IR spectra of sulfate adsorbed on supports. 1) Al₂O₃, 2) SiO₂

있었다. 이것은 Ball과 Stack (1990)의 결과와 같이 모든 담체가 770°C에서 급격한 변화가 일어난다는 것을 확인할 수 있었다.

본 실험에서 사용된 담체의 sulfate 저장특성을 알아보기 위해 SO₂ (SO₂ 5%, Ar balance)를 100°C, 300°C, 500°C, 300°C의 순서대로 5시간씩 모두 20시간 동안 100 ml/min으로 흘려준 후 FT-IR로 황 저장특성을 살펴보았다. 본 분석에서는 Perkin Elmer 2000을 사용하여 IR spectrum을 얻었다. 그림 7에서 3457 cm⁻¹과 3456⁻¹에서 나타난 peak는 3000~3500 cm⁻¹에서 나타나는 sulfur oxygen compounds으로 황의 저장에 의한 것으로 Al₂O₃가 더 많은 황을 저장하고 있음을 정량적인 peak의 분석으로 알 수 있다.

4.2 C₃H₆, CO의 산화반응

본 연구의 반응장치에서 촉매가 없는 경우 반응이 일어나는가를 알아보기 위하여 촉매를 충전하지 않은 상태에서 가장 혹독한 조건인 500°C에서 공실험 (blank test)을 행한 결과 전환율이 거의 2% 이하로 그 영향을 무시할 수 있었다. 또한 제조된 후 오래되지 않은 fresh 촉매는 촉매의 활성이 뛰어나서 aged된 촉매와 비교시 전환율이 더 높으므로 fresh 촉매를 안정화시키기 위해

본 연구의 표준조건에서 조건을 고정시키고 전환율의 변화가 거의 없는 24시간 이후부터 반응실험을 행하였다.

그림 8에는 SiO₂와 Al₂O₃의 담체에 Pd이 담지된 촉매의 경우 온도에 따른 C₃H₆의 산화반응의 전환율을 나타내었다. 전반적으로 SiO₂를 담체로 사용한 경우가 더 좋은 전환율을 보였으나 500°C에서는 조금 역전됨을 알 수 있다. 대개의 디젤자동차 배출가스의 온도가 450°C 이하이므로 전체 operating 영역에서 두 담체 모두 적절하다고 보이며, SiO₂가 Al₂O₃보다 C₃H₆의 산화반응에 전반적으로 적절한 담체로 사료되어, 주담체로 선정하여 반응실험을 행하였다.

SiO₂를 담체로 Pt, Pd 그리고 Pt-Pd를 각각 담지시켜 온도에 따른 C₃H₆의 전환율을 그림 9에 나타내었다. Pt촉매의 경우 산화능력이 Pd촉매보다 강하지만, Pd촉매는 선택적산화능력이 Pt촉매보다 강하다고 Ball과 Stack (1990)에 의해 보고되어져 있다. 그림 9에서 보는 바와 같이 본 연구에서는 Pd-Pt촉매가 각각의 Pt, Pd촉매보다 C₃H₆의 전환율이 더 우수함을 알 수 있었다.

Pt와 Pd촉매에 텅스텐 (W)을 첨가하였을 경우, 온도에 따른 C₃H₆의 전환율을 그림 10에 나타내었다. Pt-W촉매에 Pt를 비교시 Pt-W촉매가 매우 높은 C₃H₆의 전환율을 보였다. Adams와 Gandhl (1983)에 의하면 텅스텐 촉매는 그 자체로는 귀금속촉매에 비해 산화반응 활성이 약하다. 따라서 텅스텐만을 촉매로 사용

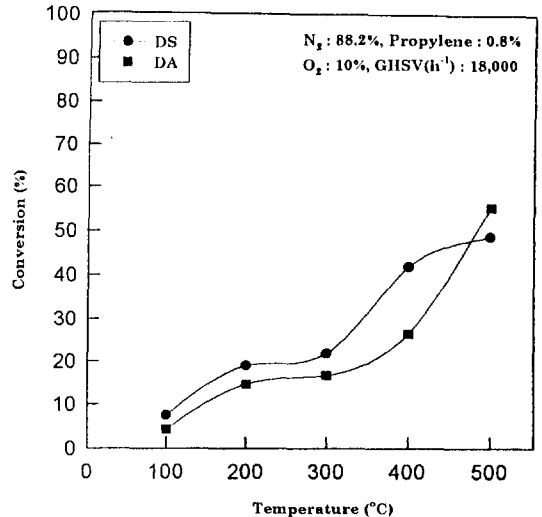


Fig. 8. Effect of temperature on C₃H₆ conversion over catalyst (1). DA : Pd/Al₂O₃, DS : Pd/SiO₂

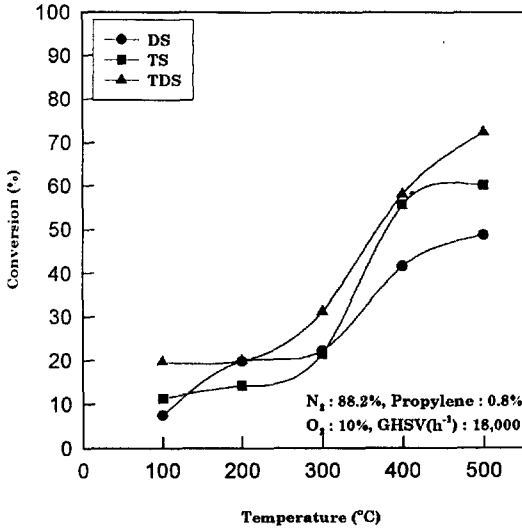


Fig. 9. Effect of temperature on C₃H₆ conversion over catalyst (2).
TDS : Pt-Pd/SiO₂, DS : Pd/SiO₂, TS : Pt/SiO₂

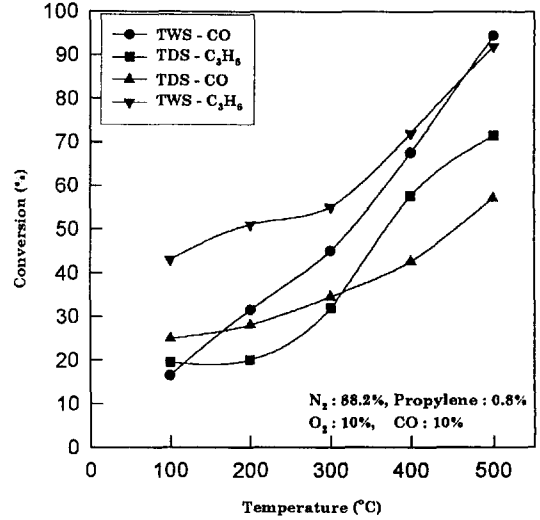


Fig. 11. Effect of temperature on CO, C₃H₆ conversion over catalyst.
TWS : Pt-W/SiO₂, TDS : Pt-Pd/SiO₂

하였을 경우 C₃H₆의 전환율이 Pt 촉매보다 적은 것은 사실이다. 그러나 Pt-W를 혼합, 합침하여 제조한 촉매는 그림 10에서 보는 바와 같이 그 전환율이 상당히 높

은 바 이는 Regarbuto와 Wolf (1987) 등이 발표한 바와 같이 Pt와 W의 상호작용 (synergistic effect)에 의한 것이라 사료된다. 그리고 Pd와 Pd-W의 경우는 300°C 이상의 영역에서만 Pd-W가 나은 활성을 보여주는 바 synergistic effect를 이야기하기는 어려울 것으로 보인다. Andrews *et al* (1987)와 Gill (1988)에 의하면 일반적으로 CO의 산화반응은 HC의 산화반응과 비슷한 경향을 보인다고 보고되고 있다.

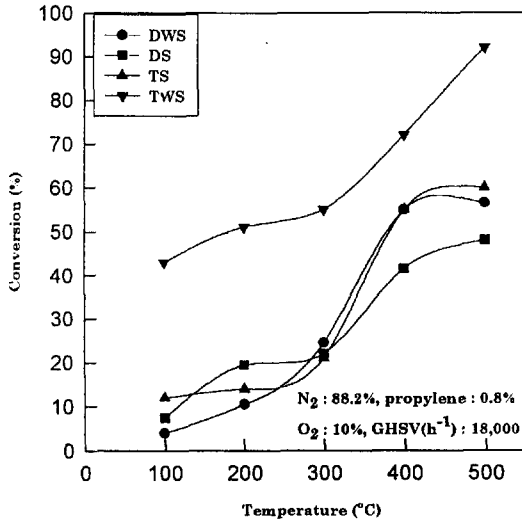


Fig. 10. Effect of temperature on C₃H₆ conversion over catalyst (3).
TWS : Pt-W/SiO₂, DWS : Pd-W/SiO₂,
TS : Pt/SiO₂, DS : Pd/SiO₂

따라서 그림 8~10의 HC의 산화반응 중 가장 우수한 촉매인 TWS 촉매와 TDS 촉매상에서 CO의 산화반응 전환율을 그림 11에 나타내었는데, 역시 CO의 산화반응도 C₃H₆와 비슷한 경향을 보이며, TWS 촉매가 TDS 촉매보다 CO의 산화반응이 C₃H₆와 같이 더 우수함을 알 수 있었다.

4.3 SO₂의 산화반응

디젤자동차 촉매의 비활성화 요인 중 제일 큰 인자인 sulfate는 SO₂가 SO₃로 전환되면서 주로 생긴다. 따라서 본 연구에서는 SO₂로부터 SO₃로의 전환율을 각각의 촉매상에서 온도변화에 따라 실험을 행하였다. SO₂의 산화에 미치는 담체의 영향을 알아보기 위해서 Al₂O₃와 SiO₂에 Pd를 담지시켜 온도에 따라 실험한 결과를 그림 12에 나타내었다.

이 결과 Al₂O₃가 SiO₂보다 더 큰 전환율을 보임을 알

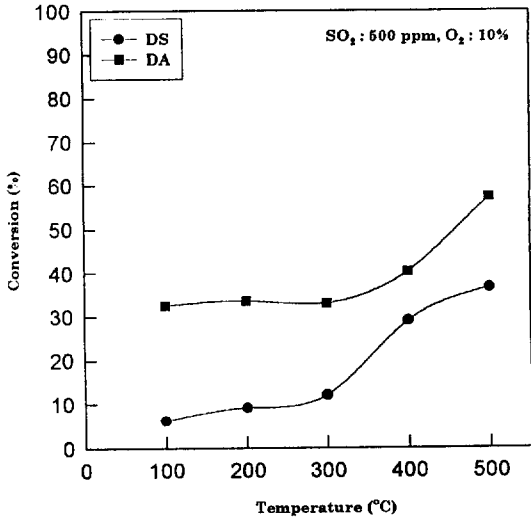


Fig. 12. Effect of temperature on SO₂ conversion over catalyst (1).
DA : Pd/Al₂O₃, DS : Pd/SiO₂

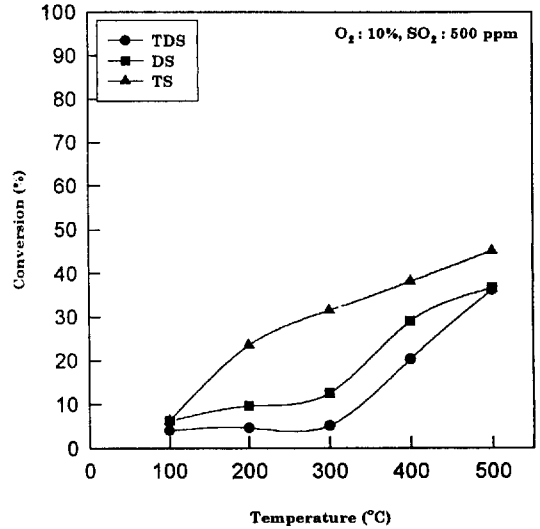


Fig. 13. Effect of temperature on SO₂ conversion over catalyst (2).
TDS : Pt-Pd/SiO₂, DS : Pd/SiO₂, TS : Pt/SiO₂

수 있다. 또한 표 5의 탁도분석, 그림 6의 TGA분석, 그림 7의 FT-IR분석결과에서 알 수 있듯이 Al₂O₃는 SO₂로 인해 aluminum sulfate를 형성시켜 SO₂에 더 적게 영향을 받음을 알 수 있었다. 그림 12의 결과로부터 담체를 SiO₂로 선정하여 Pt, Pd 그리고, Pt-Pd를 각각 담지시켜 온도에 따른 SO₂의 전환율을 그림 13에 나타내었다.

Adams와 Gandhl (1983)에 의하면 Pd가 Pt보다 SO₂의 산화능력이 더 낮아서 디젤자동차 촉매로 보다 더 우수한 활성을 보인다고 보고된 바 있다. 본 연구에서도 역시 Pd가 Pt보다 SO₂의 전환율에 더 낮은 전환율을 보였으며 Pt-Pd의 경우 더욱 강한 SO₂의 산화억지력을 보인다는 것을 알 수 있었다. 이로부터 Pt-Pd가 디젤 자동차 촉매로 우수함을 알 수 있었다.

Pt와 Pd에 W를 첨가하였을 경우 온도에 따른 SO₂의 전환율을 그림 14에 나타내었다. 텅스텐을 첨가하였을 경우가 첨가하지 않은 경우보다 더 낮은 전환율을 보인다. 따라서 SO₂의 영향을 줄이기 위해서는 텅스텐을 첨가하는 것이 우수함을 알 수 있다. 이는 Wall과 Hoekman (1984)의 결과와도 일치한다.

특히 C₃H₆의 전환율이 가장 우수한 Pt-W촉매가 SO₂의 전환율이 낮은 것은 TWS촉매가 본 연구조건에서 디젤자동차에 더욱 우수한 촉매임을 보여주는 결과라 하겠다.

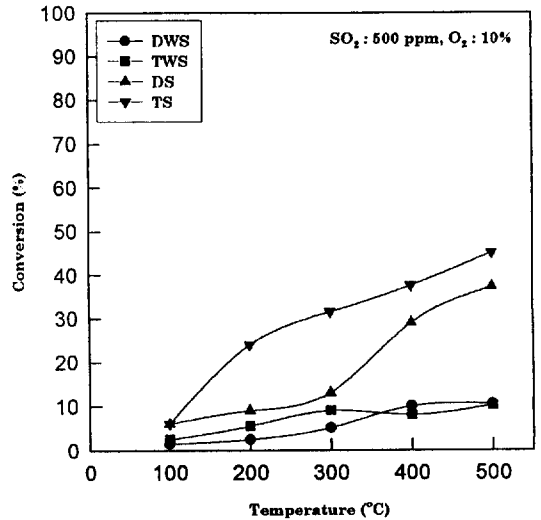


Fig. 14. Effect of temperature on SO₂ conversion over catalyst (3).
TWS : Pt-W/SiO₂, DWS : Pd-W/SiO₂, DS : Pd/SiO₂, TS : Pt/SiO₂

5. 결 론

100~500°C의 반응온도 범위와 GHSV (h⁻¹)가 18,000인 본 연구조건에서 CO, C₃H₆ 그리고 SO₂의

산화반응에서 Pt, Pd 및 W 촉매를 각각 또는 혼합하여 SiO₂와 Al₂O₃에 담지시켜 연구를 행한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

본 실험에서 담체로 사용된 SiO₂와 Al₂O₃를 비교할 때 colloidal silica로부터 제조된 SiO₂가 Al₂O₃보다 비교적 균일한 분포를 보이며 비표면적이 더 크고 SO₂의 산화억제력이 보다 더 뛰어나서 Al₂O₃보다 우수한 담체임을 확인할 수 있었다.

담체의 sulfate 저장특성을 알아보기 위하여 FT-IR 분석, 탁도분석, TG분석을 실시한 결과, SiO₂가 Al₂O₃보다 더 적은 양의 sulfate를 함유함을 알 수 있었다.

본 연구조건에서 C₃H₆의 산화반응에는 TWS촉매가 우수하였는데, 이는 Pt와 W의 상승작용에 의한 것이라 사료된다. 그러나 Pt-W촉매는 SO₂의 산화반응 전환율은 낮은데 이는 W가 SO₂의 산화를 억제시킨 것으로 사료된다. 따라서 본 연구조건에서 TWS촉매가 디젤자동차 배출가스 촉매로 가장 우수함을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 1992년도 환경처 지원 G-7 환경공학기술 개발사업 (자동차 배출가스 저감기술) 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 대하여 심심한 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

김상환 (1990) 촉매, 76(1), 98.
 Adams, K.M. and H.S. Gandhi (1983) Ind.

Eng. Prod. Res. Dev., 22, 207.
 Andrews, G.E., J.E. Iheozor and S.W. Pang (1987) Diesel Particulate SOF Emissions reduction using an Exhaust Catalyst, SAE 870251.
 Ball, D.J. and R.G. Stack (1990) Catalyst Considerations for Diesel Converters, SAE 902110.
 Ball, D.J. and R.G. Stack (1991) *Catalysis for diesel powered vehicles, Catalysis and Automotive Pollution Control II*, Elsevier, Amsterdam, 337pp.
 Baranescu, R.A. (1988) Influence of Fuel Sulfur on diesel Particulate Emissions, SAE 881174.
 Gill, A.P. (1988) Design Choices for 1990's Low Emission Diesel Engines, SAE 880350.
 Lox, E.S. and B.H. Engler (1991) *Diesel Emission Control, Catalysis and Automotive Pollution Control II*, Elsevier, Amsterdam 291pp.
 Regarbuto, J.R. and E.E. Wolf (1987) *The Promotion of Pt/SiO₂ Catalysts by WO₃ for the NO-CO reaction, Catalysis and Automotive Pollution Control I*, Elsevier, New York, 345pp.
 Stiles, A.B. (1983) *Catalyst Manufacture*, Dekker, New York.
 Wall, J.G. and S.K. Hoekman (1984) Fuel Composition Effects on Heavy-Duty Diesel Particulate Emissions, SAE 841364.