

희박연소용 엔진배가스중 NO<sub>x</sub>정화를 위한 Cu-ZSM-5 및 Pt-ZSM-5 의 제조 및 촉매활성에 관한 연구

신병선, 배재호, 정석진  
경희대학교 공과대학 화학공학과

Studies on the Preparation and Catalytic Activity of Cu-ZSM-5 and Pt-ZSM-5 for the Purification of NO<sub>x</sub> under Lean-Burn Engine Emissions

Byeong-Seon,Shin, Jae-Ho,Bae, Suk-Jin,Choung  
Dept. of Chemical Engineering , Kyunghee University

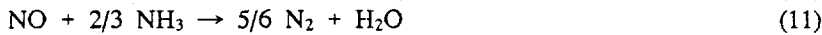
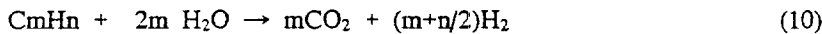
서론

자동차 보유대수의 증가는 급속한 산업,경제의 발전에 따라 발생하는 불가피한 현상으로 자동차로 인한 유해 배기가스의 증가는 그 어느때 보다 심각한 사회문제로 대두되고 있다[1]. 이에 자동차로부터 배출되는 공해물질에 대한 규제법은 전 세계적으로 많은 국가들이 채택, 입법화하고 있으며, 특히 미국과 유럽에서는 그 규제법이 더욱더 강화되고 있는 실정이다[2]. 이러한 강력한 연비규제 및 배가스의 규제를 동시에 만족시키기 위한 연구의 일환으로 선진각국의 자동차업체에서는 연료의 경제성 및 배기가스 저감이라는 측면에 있어서 가장 가능성이 높은 희박연소엔진의 개발과 상용화에 관심을 집중시키고 있다[1]. 희박연소 즉 A/F 가 18 - 24인 영역에서, 종래의 삼원자동차촉매를 사용하였을 경우, 그 촉매 거동은 주로 산화용 촉매로서의 구실을 하게되며 따라서, CO 나 Hydrocarbon의 제거효율은 높으나 NO<sub>x</sub>의 전환율은 상당히 저하되는 경향을 보이고 있다[2],[3]. 이에 본 연구에서는 현재, L/B영역에서 가장 가능성이 높다고 보고되고 있는 Cu-ZSM-5및 이의 단점인 Water Vapor 및 과잉산소 조건하에서의 활성저하 현상을 보완하고자 본 연구에서 제조된 Pt-ZSM-5을 사용하여 L/B영역에서의 사용가능성을 타진하고, 실용화 및 상용화를 위한 기초 Data를 얻기위해 제조된 Cu-ZSM-5 및 Pt-ZSM-5 Monolith 촉매를 사용, 실제 Engine Dynamometer상에서의 활성 test를 통하여 활용가능성을 타진하여 보았다.

이론

삼원촉매상에서의 자동차 배기가스중 주요공해성분인 HC,CO 및 NO<sub>x</sub> 등의 총괄반응을 양론식으로 표현해 보면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

- CO + 1/2 O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> (1)
- C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> +(m+n/4)O<sub>2</sub> → mCO<sub>2</sub> + n/2H<sub>2</sub>O (2)
- H<sub>2</sub> + 1/2O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O (3)
- NO + CO → 1/2 N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> (4)
- NO + H<sub>2</sub> → 1/2 N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (5)
- 2(m+n/4)NO + C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> → (m+n/4)N<sub>2</sub> + n/2H<sub>2</sub>O + mCO<sub>2</sub> (6)
- NO + 5/2 H<sub>2</sub> → H<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (7)



3원 촉매상에 있어서의 반응은 A/F 가 Rich 한 경우 산소농도가 낮기때문에 식(1)-(3)의 반응이 불충분하게 진행되거나 환원제가 다량으로 존재하기 때문에 식(4)-(7)의 NO의 환원 반응은 충분하게 진행된다. 그러나, A/F가 Lean한 경우 즉 산소농도가 많은 경우 식(1)-(3)에서 환원제의 소비로 인해 식(4)-(7)에 의한 NO 환원이 불충분하게 되어 NOx 정화 효율이 감소하게 된다[4].

## 실험

사용된 촉매는 Powder type의 이온교환된 Cu-ZSM-5와 Pt-ZSM-5 및 Monolith type의 Sol-Gel Method[6],[7]로 Coating 시킨 Cu-ZSM-5 Monolith 및 Pt-ZSM-5 Monolith 촉매를 제조하여 사용하였다. 또한 이온교환 반복횟수에 따른 Loading 양의 변화 및 이온교환의 간접적인 확인을 위하여 이들 촉매들에 대해 ICP 및 XRD 분석을 실시하였으며, Coating 확인을 위하여 SEM 및 Aging전후에 있어서의 BET측정을 하여 활성증감의 원인을 파악하고자 하였다. 제조된 촉매들의 활성측정은 본 연구실에서 자체 제작한 모조배가스 합성장치 및 촉매반응기를 통하여 NOx 전환율을 측정하였으며, 이때,모조배가스의 조성은 NO:500 ppm, CO:1000 ppm, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> : 1000 ppm ,O<sub>2</sub>: 4 - 8%, H<sub>2</sub>O : 8% ,N<sub>2</sub> : Balance[5] 로하여 반응기 통과 전후의 농도변화를 측정하였다. 아울러 본 경희대학교 기계공학과 Engine Dynamometer 장치를 사용하여 60시간 aging 전후에 있어서의 A/F에 따른 각 촉매들의 NOx 전환율을 측정하였다.

## 결과 및 토론

### 1. Powder Type Cu-ZSM-5 및 Pt-ZSM-5의 활성측정 결과비교

Cu-ZSM-5 (1.8,4.9,7.9wt%)촉매는 반응온도가 300℃에서 500℃로 증가함에 따라 NOx 제거능력도 증가하는것을 볼 수 있었으나, 반응온도 600℃에서는 오히려 활성이 저하되는 경향을 보이고 있다. 이는 Iwamoto 등[8]이 보고한 바와 같이 500℃ 이상의 고온에서는 환원제인 Hydrocarbon의 환원작용보다는 주로 급격한 산화에 의하여 NOx 제거능력이 저하되는데 그 원인이 있는것으로 사료되어진다. 본 Cu-ZSM-5 촉매에 있어서는 Milticonverter내의 촉매층온도로 설정한 400℃에서 2회 이온교환한 Cu-ZSM-5(4.9wt%)촉매가 최적의 활성을 보이고 있으나,(Fig.1. 참조),Cu-ZSM-5(7.9wt%)는 오히려 활성이 감소하는 것을 볼수 있다. 이는 XRD결과로부터(Fig.2.참조), 과잉의 loadind으로인해 표면에 CuO의 Cluster가 형성된것에 그 원인이 있는것으로 사료된다. Pt-ZSM-5의 경우,마찬가지로 400℃에서 이온교환을 2회 반복한 Pt-ZSM-5(0.5wt%) 촉매가 최적의 NOx 제거능력을 보여주고 있으며(Fig.3. 참조), 과잉의 산소조건(8%)하에서도 NOx 전환율에 영향을 크게 미치지 않는 것으로보아(Fig.4. 참조), Lean NOx 촉매로서의 사용가능성이 큼을 알 수 있었다.

## 2. Cu-ZSM-5 및 Pt-ZSM-5의 H<sub>2</sub>O 첨가효과 비교

회박연소시 필수적이라 할 수 있는 water vapor 존재하에서의 각 촉매들의 NO<sub>x</sub> 전환율을 측정하여 보고자 본 연구에서 Multiconverter내의 촉매층 온도로 설정한 400°C에서 최적의 활성을 보인 Cu-ZSM-5(4.9wt%) 및 Pt-ZSM-5(0.5wt%) 촉매에 대해 H<sub>2</sub>O를 첨가하여 NO<sub>x</sub> 전환율을 관찰하여 보았다. 결과, Cu-ZSM-5(4.9wt%)의 경우, 약 90%에서 water vapor를 첨가할 경우 약 10%로 크게 활성이 저하되는 경향을 볼 수 있었으며 이로부터 Cu-ZSM-5 촉매가 water vapor에 상당히 취약함을 확인할 수 있었다.(Fig.5.참조) 반면, Pt-ZSM-5(0.5%)는 water vapor를 첨가하여도 NO<sub>x</sub> 전환율에는 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었으며(Fig.6. 참조), 이는 Iwamoto등[9]이 보고한 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. 이로부터 회박연소 배가스 조건하에서는 Cu-ZSM-5 촉매보다는 Pt-ZSM-5 촉매가 Lean NO<sub>x</sub> 촉매로서의 사용가능성이 큼을 알 수 있었다.

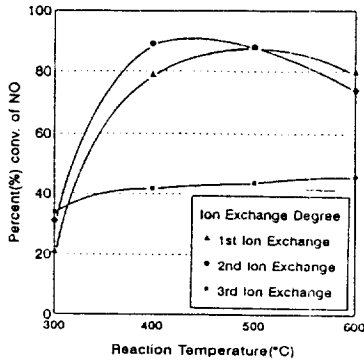


Fig.1 Activity results on Cu-ZSM-5

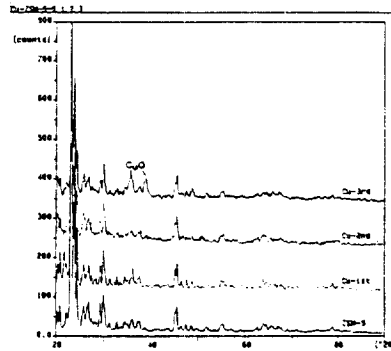


Fig.2. XRD patterns of Cu-ZSM-5

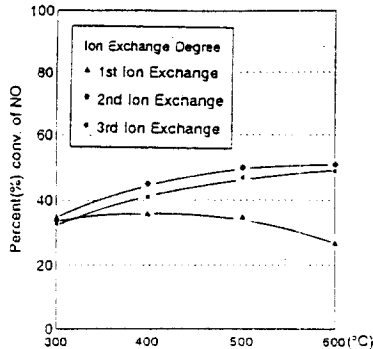


Fig.3. Activity results on Pt-ZSM-5

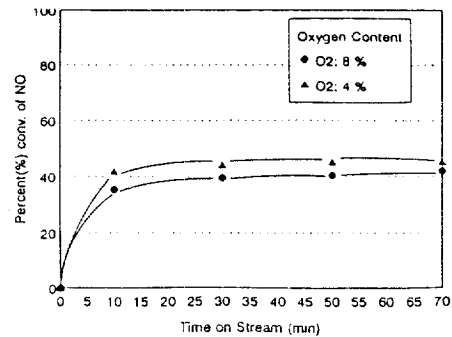


Fig.4. O<sub>2</sub> effect on Pt-ZSM-5(at 400°C)

## 3. Aging 전후에 있어서의 Cu-ZSM-5 및 Pt-ZSM-5 Monolith 촉매의 활성결과

실제 Engine Dynamometer상에서의 60시간 aging 전후에 있어서의 A/F별 활성측정을 실시하여 보았다. 결과, Aging 전후에 있어서 Cu-ZSM-5 촉매에 비하여 Pt-ZSM-5 촉매가 비교적 우수한 활성을 유지하고 있음을 관찰할 수 있었다 (Fig.7,8 참조). 이 결과들중, Cu-ZSM-5 Monolith(Aging전) 와 Powder type의 Cu-ZSM-5(4.9wt%) 를 비교하여 보면, Powder type의 경우, 반응 온도 400°C에서 약 90%의 전환율을 보이고 있지만 실제 Engine Dynamometer상에서는 이에 크게 못 미치는 약 30%의 활성을 보이고 있다. 이는 공연비 20이상의 회박연소시, 배가스

중에 과잉의 산소농도 및 water vapor가 다량으로 함유되어 있어 촉매성능이 저하되었으리라 사료된다.

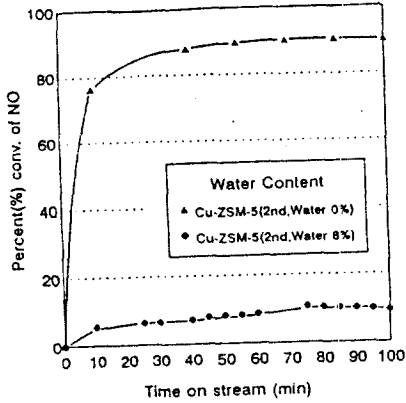


Fig.5 H<sub>2</sub>O effect on Cu-ZSM-5(4.9wt%) at 400°C

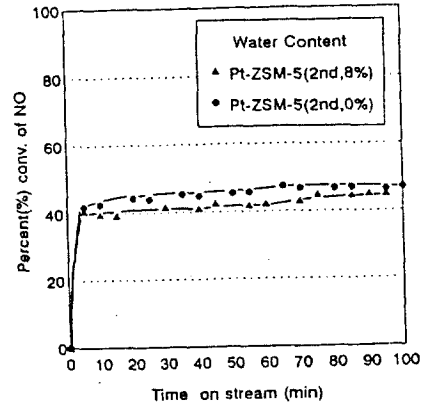


Fig.6 H<sub>2</sub>O effect on Pt-ZSM-5(0.5wt%) at 400°C

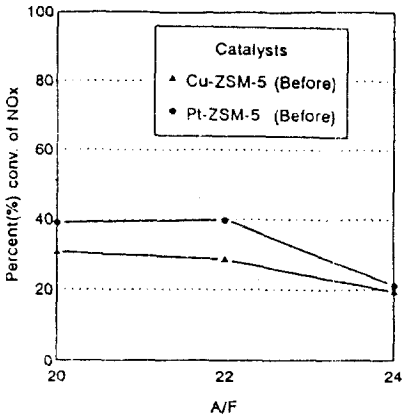


Fig.7 NO<sub>x</sub> conversion as a function of A/F before aging

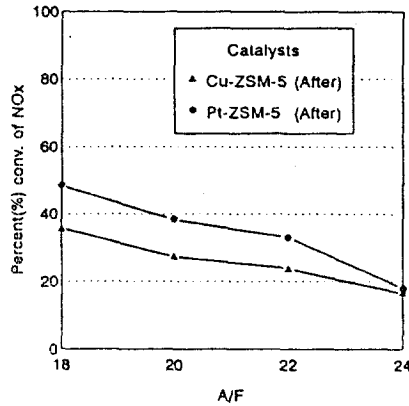


Fig.8 NO<sub>x</sub> conversion as a function of A/F after aging

### 참고문헌

- [1]. 송재익 외 1, 한국자동차공학회, 학술강연초록집, pp 33, (1992)
- [2]. T.J. Truex et al., Platinum Metals Rev.,36,(1),pp 2-11,(1992)
- [3]. H.Windawi, Platinum Metals Rev.,36,(4), pp 185-195, (1992)
- [4]. Kathleen C. Taylor, "Catalysis", Vol.5, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, p.124, (1984)
- [5]. Koji Yokota Haruo Doi, 사단법인 자동차기술회 학술강연회 전별집, 931, (1993-5)
- [6]. 김병훈 외1, 요업재료의 과학과 기술, Vol.6, No.4, (1991)
- [7]. 오영재, 요업재료의 과학과 기술, Vol.7, No.3, (1992)
- [8]. M.Iwamoto et al, Applied Catalysis, 69, L15-L19, (1991)
- [9]. M.Iwamoto, 사단법인 자동차 기술회 학술강연회 전별집, 931, (1993)