

Pt/CeO₂ 촉매와 Tight Contact 한 상태의 Model Soot 산화에 NO가 미치는 영향에 관한 실험적 연구

이 동 일¹⁾ · 송 창 훈²⁾ · 송 순 호^{*3)} · 전 광 민³⁾

연세대학교 대학원 기계공학과¹⁾ · 르노삼성자동차²⁾ · 연세대학교 기계공학과³⁾

Effect of NO on Catalytic Soot Oxidation in Tight Contact with Pt/CeO₂ Using a Flow Reactor System

Dongil Lee¹⁾ · Changhoon Song²⁾ · Soonho Song^{*3)} · Kwang Min Chun³⁾

¹⁾Graduate School of Mechanical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

²⁾Renault Samsung Motors Co., 447-4 Gongse-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi 446-796, Korea

³⁾Department of Mechanical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received 28 April 2010 / Accepted 30 December 2010)

Abstract : Active regeneration in CDPF requires O₂ which regenerates soot at high temperature. However, small amount of NO can interrupt O₂ regeneration in CDPF. To verify this phenomena, soot oxidation experiments using a flow reactor with a Pt/CeO₂ catalyst are carried out to simulate Catalyzed Diesel Particulate Filter (CDPF) phenomena. Catalytic soot oxidation with and without small amount of NO is conducted under tight contact condition. As the heating rate rises, the temperature gap of maximum reaction rate is increased between with and without 50ppm NO. To accelerate the NO₂ de-coupling effect, CTO process is performed to eliminate interfacial contact for that time. As CTO process is extended, temperature which indicates peak reaction rate increases. From this result, it is found that small amount of NO can affect tight contact soot oxidation by removal of interfacial contact between soot and catalyst.

Key words : Temperature programmed oxidation(온도제어산화), Constant temperature oxidation(일정온도산화), Tight contact(긴밀 접촉), NO₂ de-coupling(NO₂에 의한 재생으로 soot이 산화촉매와의 직접 접촉이 감소하는 현상)

1. 서 론

최근 고유가로 가솔린 엔진에 비해 상대적으로 효율이 좋은 디젤엔진에 대한 연구가 활발하다.¹⁾ 하지만 디젤 엔진 연소시 생성되는 입자상 물질(Particulate Matter, PM)은 인체 및 환경에 좋지 않은 영향을 끼치므로 이를 제거하기 위해 DPF(Diesel Particulate Filter)을 장착한다.^{2,3)}

DPF내에 포집된 soot은 배압을 상승시켜 엔진에 무리를 주기 때문에 주기적으로 DPF 또는 CDPF를 재생시켜 주어야 한다.^{4,5)} 재생방법에는 NO₂를 이용

한 연속재생과 후분사를 통한 O₂ 강제 재생이 있다. 하지만 O₂ 재생에서 미량의 NO가 있어도 O₂ 재생이 방해 받을 수 있다는 NO₂ de-coupling 가설이 있다.⁶⁾ 따라서 이 현상을 규명하기 위해 실험장치를 아래와 같이 구성하고 확인하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 실험장치

실험장치의 개략도를 Fig. 1에 표현하였다. 가스의 총유량은 1SLPM이며 MFC를 통과한 각 가스들은 예열관(pre-heater line)을 거쳐 석영관이 있는 주

*Corresponding author, E-mail: soonhosong@yonsei.ac.kr

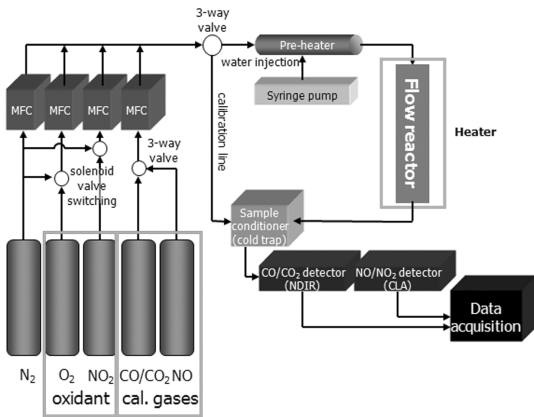


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

반응기(main heater)를 통과한다. 산화제에 의한 탄소 산화로 발생하는 CO, CO₂ 는 NDIR (Non-Disperse Infra-Red. Teledyne Model 7500)로 측정하며, 반응 후 남은 NO, NO₂ 는 형광 화학법(Chemiluminescence analyzer: CLA, Teledyne Model 9110AH)을 이용하여 측정하였다. 분석기 전단에 cold trap과 drain pump를 설치하여 분석기 내부로 수분이 유입되는 것을 차단하였다. 주 반응기와 반응부의 온도, 가스 농도(CO, CO₂, NO, NO₂)는 데이터 수집장치(National Institute DAQCard-6024E)를 통해 저장하였다.

반응기는 석영관으로 이루어져 있고, 반응기 위에서 2/3 지점에 세라믹 섬유 필터가 놓인다. 다공 석영관과 세라믹 섬유 필터는 차압을 최소화하기 위해 설계되었다. 필터의 두께는 3mm이며 반응기 내경은 22mm이다. 원주 방향의 온도 편차를 줄이기 위하여 반응부는 14mm로 병목으로 설계된다.

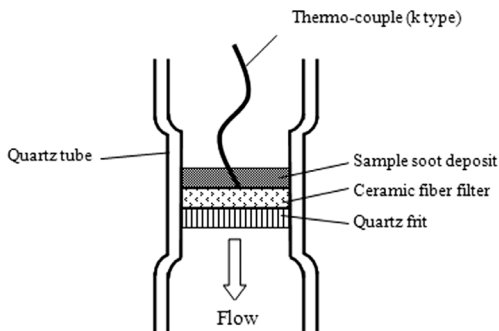


Fig. 2 Schematic diagram of the reactor and the sample deposition

Fig. 2에서 보이는 것과 같이 Carbon black과 촉매를 섞은 실험 샘플은 필터 위에 놓이며 K타입의 열전대가 샘플 위에 놓여진다. 반응부의 온도는 전기 히터를 이용하여 올리며, 반응부 온도를 쉽게 올리기 위해 반응가스를 200°C로 미리 예열하여 반응기로 주입하였다.

2.2 실험방법

모델 soot으로 Printex-U 10mg과 촉매로는 Pt/CeO₂ 50mg을 사용하였으며 CDPF 환경을 모사하기 위해 1.5의 비율로 혼합하였다. 시료와 촉매는 0.01mg까지 측정 가능한 마이크로 저울(M5P, Sartorius)을 이용하여 ±0.1%의 오차 범위의 샘플 양을 사용하였다.

Soot과 촉매를 막대사발을 이용해 10분간 혼합하여 tight contact을 모사하였으며, 샘플을 반응기 내부로 넣는 동안 석영관 벽에 달라 붙는 것을 방지하기 위해 석영관 온도를 50~60°C로 올려주었다.⁷⁾

Table 1 Experimental conditions

Case	O ₂ (%)	NO (ppm)	TPO (°C/min) To 800°C	CTO 300°C minutes	Contact type
1	15	0	5	-	Tight
2	15	50	5	-	Tight
3	15	0	15	-	Tight
4	15	50	15	-	Tight
5	15	50	15	90	Tight
6	15	50	15	180	Tight

Soot과 Pt/CeO₂ 촉매의 tight contact 상태에서 NO의 존재 유무에 따른 O₂ 재생에 끼치는 영향을 알아보기 위해 TPO 방법을 이용하여 상온에서 800°C까지 분당 5°C씩 상승시켰다.⁸⁻¹⁰⁾ 또한 O₂ 재생에서 NO의 영향을 극대화하기 위해 온도 상승 비율을 5°C/min에서 15°C/min로 변화시켜 보았다. 마지막으로 CTO 300°C로 유지시간을 90, 180분으로 나누어 각 시간 동안 NO 50ppm, O₂ 15%를 주입한 후 TPO 15°C/min, O₂ 15%를 통해 NO₂ de-coupling 유지시간에 따른 O₂ 재생에 끼친 영향을 비교 실험하여 보았다.

탄소의 산화율은 측정된 CO, CO₂ 농도를 이용하여 식(1)을 통해 계산하였다.

$$\text{Carbon oxidation rate} (\mu\text{g}/\text{sec}) = \frac{(\text{CO} + \text{CO}_2)(\text{ppm}) \times M_{W,\text{carbon}} (\text{g}/\text{mol}) \times V_{\text{total}} (\text{l}/\text{sec})}{\text{molar volume} (\text{l}/\text{mol at std})} \quad (1)$$

여기서

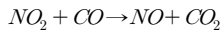
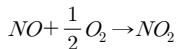
$M_{W,\text{carbon}}$: molecular weight of carbon

V_{total} : total flow rate

초기 샘플의 양은 탄소와 산소 등 샘플의 구성 성분들의 총 합이나, 식 (1)의 CO와 CO₂농도에서 계산된 샘플의 양은 구성 성분 중 탄소의 무게만 고려한 양이다.

3. 실험결과

Fig. 3은 NO₂ de-coupling의 결과를 보여준다. NO 50ppm이 존재하는 조건에서는 soot 산화를 최고점이 481°C에서 나타나는 반면 NO가 없는 조건에서는 466°C에서 soot 산화를 최고점을 나타낸다. NO는 Pt/CeO₂와 반응 후 NO₂로 산화되고 NO₂는 Pt/CeO₂로부터 탈착되는 동시에 Pt/CeO₂ 촉매 부근의 soot과 반응하여 CO_x를 발생시키고 NO로 환원된다.¹⁰⁾



이 NO는 촉매에 의해 다시 NO₂로 산화되나 이 과정은 soot과 촉매의 tight contact을 떨어뜨리게 된다. Soot과 촉매는 상대적으로 loose contact해지며 TPO 과정에서 O₂ 15%+NO 50ppm 조건이 O₂ 15% 조건보다 더 높은 온도에서 soot 산화를 최고점을 발생하게 된다. 이 현상을 증명하기 위해 NO 50ppm, TPO 5°C/min으로 tight contact 상태에서 실험을 진행하였으며, 적은 양의 NO가 soot과 촉매의 tight contact 상태를 떨어뜨림을 알 수 있었다.

NO₂-decoupling 효과를 더 극대화하기 위해, 온도 상승 비율을 5°C/min에서 15°C/min로 변화시켜 보았다.

15°C/min에서 NO 50ppm이 존재하는 조건에서는 soot 산화를 최고점이 472°C에서 나타나는 반면 NO

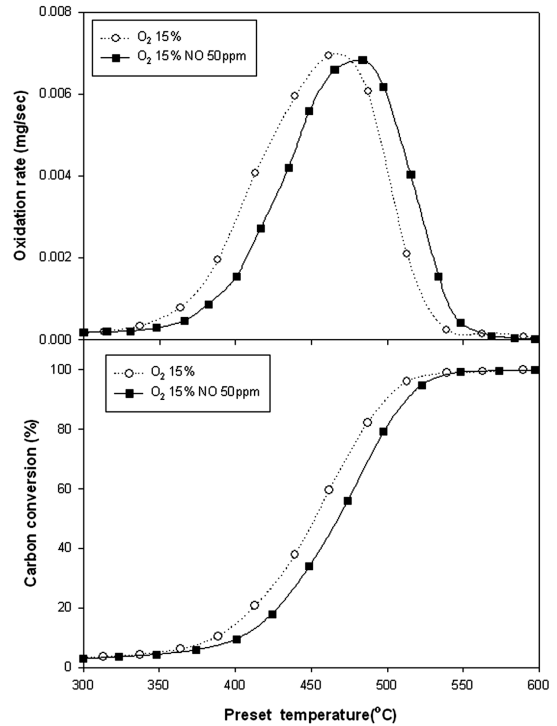


Fig. 3 Effect of NO₂-decoupling on oxidation rate, Printex-U 10mg, Pt/CeO₂ 50mg, Tight contact, O₂ 15%, NO 0 and 50ppm, 5°C/min, N₂ as balance

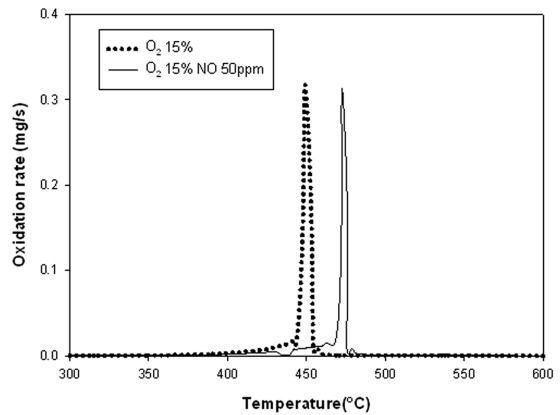


Fig. 4 Effect of NO₂-decoupling on oxidation rate, Printex-U 10mg, Pt/CeO₂ 50mg, Tight contact, O₂ 15%, NO 0 and 50ppm, 15°C/min, N₂ as balance

가 없는 조건에서는 449°C에서 soot 산화를 최고점을 나타낸다. 온도상승 비율을 5°C/min에서 15°C/min으로 증가시킬 때 NO 존재 유무에 따른 soot 산화를 최고점이 발생하는 온도차이는 각각 15°C, 23°C를

보였다.

15°C/min 실험 조건에서도 5°C/min에서와 같이 NO 50ppm이 존재하면 soot 산화율 최고점을 나타내는 온도가 증가함을 알 수 있었다. 촉매를 이용한 O₂ 재생에서 미량의 NO가 있어도 O₂ 재생이 방해 받을 수 있다는 사실을 확인하기 위해 추가적으로 CTO 실험을 하였다. CTO 300°C로 유지한 시간을 90, 180분으로 나누어 각 시간 동안 NO 50ppm, O₂ 15%을 주입한 후 O₂ 15%, TPO 15°C/min으로 soot 산화율 최고점이 발생하는 온도를 비교하였다.

Fig. 5는 질소상태에서 온도가 300°C로 올려지며 NO₂ de-coupling을 모사하기 위해 O₂ 15%, NO 50ppm 상태로 CTO 90분을 유지한다. 그 후 O₂ 15%, TPO 15°C/min 과정으로 soot을 산화시켜 O₂ 재생에 NO가 끼친 영향을 알아보았다.

NO₂ de-coupling 동안(30~40min)에도 미량이나마 산화가 일어났지만 O₂ 재생(130~140min)과 비교해 보았을 때 산화율이 상대적으로 작음을 알 수 있었다. 위 실험에서 soot 산화율 최고점이 471°C에서 발생하였지만 CTO가 없는 Fig. 4는 O₂ 15% 조건에서 soot 산화율 최고점이 449°C에서 발생하였다. 이를 통해 미량의 NO가 O₂ 재생을 방해함을 확인하였다.

Fig. 6은 NO₂ de-coupling 현상을 도식화한 것으로서 NO₂ de-coupling이 발생한 후 soot과 촉매의 tight contact이 감소함을 나타내었다.

NO₂ de-coupling 효과를 확인하기 위해 추가적으로 CTO 유지시간을 90분에서 180분으로 연장하였다.

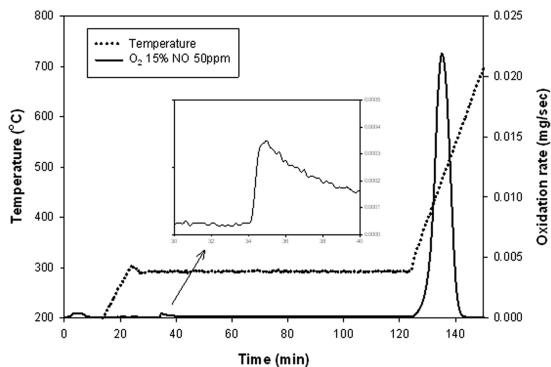


Fig. 5 Temperature programmed oxidation experiment after constant temperature oxidation, Printex-U 10mg, Pt/CeO₂ 50mg, Tight contact, O₂ 15%, NO 50ppm, 15°C/min, after 90min at 300°C, N₂ as balance

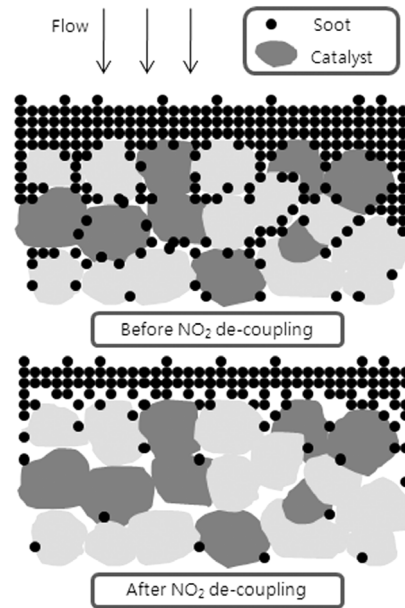


Fig. 6 Schematic representation of NO₂ 'De-coupling' mechanism

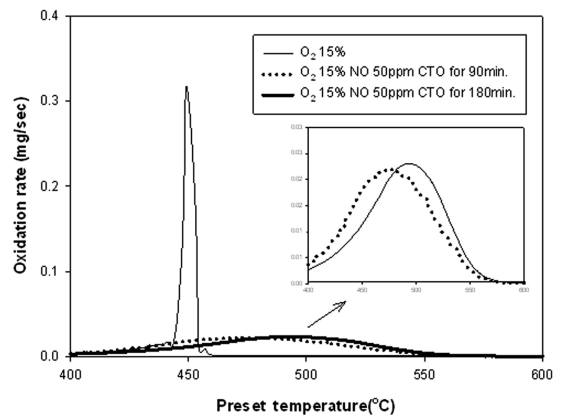


Fig. 7 Oxidation rate as a function of preset temperature, Printex-U 10mg, Pt/CeO₂ 50mg, Tight contact, O₂ 15%, NO 0 and 50ppm, 15°C/min, N₂ as balance

Fig. 7은 CTO 유지시간에 따른 soot 산화율 그래프이다. CTO 90, 180분을 유지한 NO₂ de-coupling 과정은 soot 산화율 최고점이 각각 471, 481°C에서 발생하였다. TPO 과정에서 식 (1)을 통해 계산한 oxidation rate를 적분하여 O₂ 재생으로 산화한 탄소량을 계산해 보았다. 300~471°C까지 O₂ 재생으로 산화한 탄소량을 계산해보면 CTO 90분을 유지한

Table 2 Maximum oxidation rate with CTO minutes and temperature at that oxidation rate

Case	CTO minutes	Temperature at maximum oxidation rate (°C)	Maximum oxidation rate (mg/s) (error: ±0.001)
1	0	449	0.317
2	90	471	0.021
3	180	481	0.022

NO₂ de-coupling 과정은 4.17mg, CTO 180분을 유지한 NO₂ de-coupling 과정은 3.72mg이 산화하였다. 이를 통해 NO₂ de-coupling 과정이 길어질수록 미량의 NO가 O₂ 재생을 방해함을 확인하였다.

4. 결론

CDPF를 모사한 flow-reactor에서 NO가 O₂ 재생에 미치는 영향에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) Soot과 Pt/CeO₂ 촉매의 tight contact 상태에서 NO의 존재가 soot 산화에 끼치는 영향을 알아보기 위해 TPO 5°C/min 방법을 이용하였다. 미량의 NO가 O₂ 재생을 방해함으로써 soot 산화율 최고점 발생하는 온도가 15°C 증가하였다.
- 2) NO₂ de-coupling 효과를 극대화하기 위해, 온도 상승 비율을 5°C/min에서 15°C/min로 변화시켜 실험해 보았다. 온도상승 비율을 5°C/min에서 15°C/min으로 증가시킬 때 NO 존재 유무에 따른 soot 산화율 최고점 발생하는 온도 차이는 15°C에서 23°C로 증가하였다.
- 3) CTO 실험에서 NO₂ de-coupling 과정이 90분에서 180분으로 길어질수록 NO가 O₂ 재생을 방해함으로써 O₂ 재생에서의 soot 산화량이 0.45mg 감소하였다.

후 기

이 연구는 산업자원부 지원의 “미래형 자동차 배기가스 제로화 기술개발” 과제의 일부로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사 드립니다.

References

- 1) VDA, Auto Annual Reports 2006, 2006.
- 2) E. Johannes, X. Li and J. Towgood, “Transient Performance of a Non-catalytic Syngas Generator for Active DPF Regeneration and NOx Reduction,” SAE 2008-01-0446, 2008.
- 3) E. Cauda, D. Fino, G. Saracco and Specchia, “Preparation and Regeneration of a Catalytic Diesel Particulate Filter,” Chem. Eng. Sci., Vol.62, pp.5182-5185, 2007.
- 4) J. P. A. Neeft, M. Makkee and J. A. Moulijn, “Diesel Particulate Emission Control,” Fuel Process Technol., Vol.47, pp.1-69, 1996.
- 5) B. R. Stanmore, J. F. Brillhac and P. Gilot, “The Oxidation of Soot: A Review of Experiments, Mechanism and Models,” Carbon, Vol.39, pp.2247-2268, 2001.
- 6) B. W. L. Southward and S. Basso, “An Investigation into the NO₂ De-coupling of Catalyst to Soot Contact and Its Implications for Catalysed DPF Performance,” SAE 2008-01-0481, 2008.
- 7) M. Issa, H. Mahzoul, A. Brillard and J. F. Brillhac, “Effect of the Contact between Carbon Black and Catalyst Particles on Carbon Oxidation Rate: Experiment and Modeling,” SAE 2007-24-0091, 2007.
- 8) J. H. Lee, H. S. Lee, S. Song and K. M. Chun, “Experimental Investigation of Soot Oxidation Characteristic with NO₂ and O₂ Using a Flow Reactor Simulating DPF,” SAE 2007-01-1270, 2007.
- 9) H. Lin, Y. Li, W. Shanguan and Z. Huang, “Soot Oxidation and NOx Reduction over BaAl₂O₄ Catalyst,” Combust. Flame, Vol.156, pp.2063-2070, 2009.
- 10) C. H. Song, J. W. Jung, S. Song and K. M. Chun, “Experimental Study on Soot Oxidation Characterization of Pt/CeO₂ Catalyst with NO and O₂ using a Flow Reactor System,” SAE 2009-01-1475, 2009.