

Deactivation of Diesel Catalyst

金萬永, 선임연구원乙, 崔圭勳, 수석연구원, 디젤엔진시험팀, 譯
W. Addy Majewski, PhD, President of Ecopoint Inc., <http://www.dieselnet.com/tg.html>, 著

Abstract

디젤촉매 활성저하(deactivation)의 가장 큰 원인은 윤활유 첨가제(additive) 및 유황(sulfur)에 의한 피독(poisoning) 현상이다. 인(phosphorus, P)은 오일에서 나오는 가장 대표적인 촉매의 독성분(poison)이다. 유황(sulfur, S)은 촉매의 길이방향과 담층(washcoat)의 깊이방향 모두에 걸쳐서 균일하게 분포되고, 인(phosphorus, P)은 촉매의 도입부와 얇은 담층(washcoat)에 선택적으로 흡착된다.

1. Catalyst Durability

디젤촉매는 점점 강화되는 배기가스 배출규제의 내구성 목표치를 만족해야 한다. 미국 EPA는 엔진 제조업체들로 하여금 엔진은 배출규제를 만족하도록 설계/제작되었음을 구매자에게 보증할 것을 의무화하고 있다. 다음은 서로 다른 각 차량의 보증기간(warranty period)이다.

- 5 years or 100,000 miles for heavy-duty diesel engines
- 5 years or 100,000 miles for medium-duty diesel engines
- 5 years or 50,000 miles for light-duty diesel engines

이와 함께 엔진 제조업체들은 엔진의 “가용수명(full useful life)”동안 배출규제를 만족함을 증명할 것을 요구받고 있다. 여기에서 엔진의 가용수명(useful engine life)은 다음과 같이 정의된다.

- 8 years or 290,000 miles for heavy-duty diesel engines
- 8 years or 185,000 miles for medium-duty diesel engines
- 8 years or 110,000 miles for light-duty diesel engines

새로운 배출규제에서는 이러한 내구성 보증기간이 더욱 늘어난다. 예를 들어, 미국 EPA는 모든 오염물질에 대하여 2004년 시행예정인 대형디젤엔진의 가용수명(useful life)을 435,000 마일, 22,000 시간, 그리고 10년 중에서 먼저 발생하는 것을 기준으로 설정하였다. 따라서, 이렇게 강화되는 규제에 대응하기 위해 내구성이 더욱 강화된 촉매기술이 요구되고 있다.

2. Sources of Deactivation

촉매의 활성저하(deactivation)의 기본적인 모드에는 (1) 열적 성능저하(thermal degradation), 그리고 (2) 촉매 피독(catalyst poisoning)을 들 수 있다. 디젤엔진 배기가스의 온도는 가솔린엔진 배기가스의 온도보다 훨씬 낮다. 디젤산화촉매(diesel oxidation catalyst)는 일반적으로 최고온도 650 °C 이하에 노출될 뿐만 아니라 훨씬 높은 배기가스 환경에서 작동하는 가솔린엔진의 촉매용으로 개발된 내열재(thermally resistant material)를 주로 사용하기 때문에 일반적으로 열응력(thermal stress)에 의한 활성저하(deactivation)는 피독(poisoning)에 의한 문제보다 중요하지 않다.

내구성이 좋은 디젤촉매의 개발에서 가장 문제가 되는 것은 촉매피독(poisoning) 현상이다. 디젤의 배기가스에는 다음과 같은 두가지의 촉매독(poison)이 존재한다.

- lube oil additives, including phosphorus (P), zinc (Zn), calcium (Ca), and sulfur (S)
- additional quantities of sulfur (S) from the diesel fuel

디젤엔진에서는 가솔린엔진에서 보다 많은 양의 오일이 연소되기 때문에 디젤촉매는 오일과 오일 첨가제에 대한 저항력이 더 커야만 한다. 운전상태가 저온일 때 미연오일(unburned oil)과 그 첨가제는 촉매담층(washcoat)에 퇴적된다. 오일의 유기질 성분(organic portion)과는 달리 첨가제는 오일이 촉매에서 산화된 이후에도 그대로 남아 있게 된다. 인(phosphorus, P), 아연(zinc, Zn), 그리고 산화칼슘(calcium oxide, CaO₂)과 같은 성분은 표면 또는 촉매 내에 누적된다. 오일에서 나온 촉매독(oil-derived poison)은 촉매의 비가역 활성저하(irreversible deactivation)를 초래하는 것으로 알려져 있다.

대부분의 나라에서 디젤연료는 가솔린에 존재하는 유황(sulfur, S)보다 몇 배나 많은 양의 유황(sulfur, S)을 함유하고 있다. 예를 들어, 미국은 포장도로용 차량의 디젤연료(on-road diesel fuel)의 최고 유황함유량을 0.05 % wt. 으로 규정하고 있다. 이러한 유황은 촉매 활성저하(deactivation)의 또다른 원인이다. 유황피독(sulfur poisoning) 현상은 고온에서는 가역(reversible)반응으로서 유황화합물은 분해되어 촉매담층(washcoat)에서 방출된다. 하지만 디젤 배기가스의 온도는 낮기 때문에 대부분의 디젤엔진에서는 촉매의 재생(regeneration)에 필요한 조건에 결코 도달하지 않는다.

Table 1 Influence of Poisons on Catalyst Activity

Catalyst Sample	S in Fuel, %	P in Oil, %	CO Conversion, %
Fresh	0.15	0.1	94
Aged 32 hrs	0.15	0.1	80
Aged 32 hrs	0.04	0.1	89
Aged 32 hrs	0.15	0.05	89

Volkswagen/Degussa 社에서 수행된 시험결과에 따르면, 유황과 윤활유 첨가제(즉, 인)는 상당한 정도의 점증적 피독(poisoning) 효과를 초래할 수 있음을 알 수 있다. 촉매 활성(activity)의 손실은 위

의 Table 1과 같이 CO 변환효율(conversion efficiency)의 손실로 나타낼 수 있다. 같은 촉매를 같은 시간동안 서로 다른 유황(sulfur, S) 및 인(phosphorus, P) 조건에서 엔진열화시킨(engine aged) 3개의 촉매 중에서, 활성(activity)의 손실이 가장 큰 촉매는 고유황연료(high sulfur fuel)와 고인윤활유(high phosphorus lubrication oil)를 함께 사용한 경우임을 알 수 있다. 한편, 0.04% S의 저유황연료(low S fuel)와 0.1% P의 고인오일(high P oil)로 열화(aging)된 촉매의 활성저하와 0.15% S의 고유황연료(high S fuel) 및 0.05% P의 저인오일(low P oil)로 열화된 촉매의 활성저하는 서로 같다.

3. Distribution of Poisons

디젤촉매 제조업자들은 촉매 내에 서로 다른 촉매독(poison)이 어떻게 부착되는지를 알아보기 위해 특별한 시험방법을 개발하여 여러 종류의 시험을 수행하였다. 촉매독(poison)의 위치, 그리고 촉매독(poison)과 촉매활성점(active catalytic site) 사이의 상호작용에 대한 지식은 촉매 제조업자들로 하여금 촉매독에 좀더 견딜 수 있는 촉매(poison tolerated catalyst)의 설계를 가능하게 할 것이다.

아래의 Figure 1은 두께 75 μm 인 담층필렛(washcoat fillet)을 가로질러 정밀검사한 S와 P의 미세탐침(microprobe) 결과를 보여주고 있다. (Heck, 1995) 유황(S)은 담층(washcoat)의 깊이방향 전체에 걸쳐서 누적되어 있지만, 인(P) 화합물은 담층(washcoat)의 표면으로부터 약 15~20 μm 에 집중되어 있음을 알 수 있다. 담층(washcoat)과 담체(monolith)의 경계면은 약 75 μm 에 있는데, 이 근처에서 유황(S) 곡선이 급격히 영(零)으로 떨어지는 것은 이 때문이다. 비록 Figure 1에 나와 있지 않지만, 아연(Zn)과 칼슘(Ca)을 함유하고 있는 화합물도 실제적으로 담층(washcoat)의 표면으로부터 약 10~15 μm 에 집중되어 나타난다.

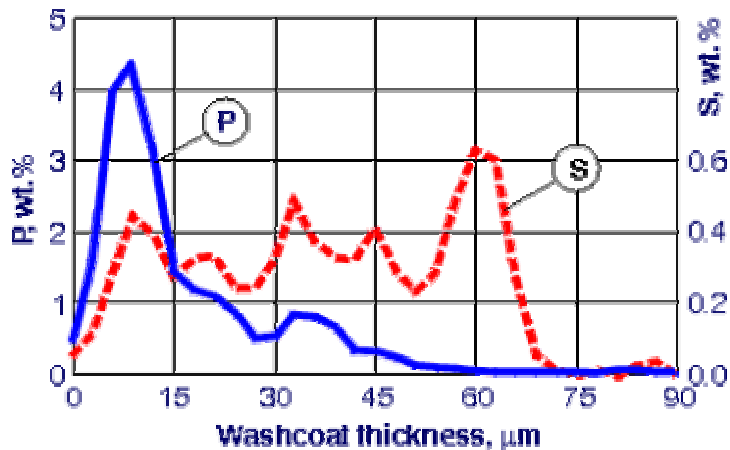


Figure 1 P and S Distribution in the Washcoat of an Aged Diesel Catalyst

담층(washcoat)의 깊이 방향 뿐만 아니라 촉매의 길이 방향에 걸친 촉매독(poison)의 분포 역시 위에서 살펴보았던 Volkswagen/Degussa 社의 연구에서 수행되었다. (Beckmann, 1992) 이들은 백금계 디

젤촉매(Pt-based diesel catalyst)에 흡착되는 유황(sulfur, S), 탄소(carbon, C), 인(phosphorus, P), 그리고 아연(zinc, Zn)을 측정하였다. 이들의 결과는 앞의 Figure 1의 결과와 일반적으로 일치하였는데, 다음과 같이 정리할 수 있다.

- 아황산염(sulfite), 황산염(sulfate), 그리고 티오황산염(thiosulfate) 등 유황(sulfur, S) 화합물은 촉매의 길이 방향 및 담층(washcoat)의 깊이 방향에 걸쳐 균일하게 분포한다. 촉매에 누적되는 유황(sulfur, S)의 양은 담층의 형식(washcoat type), 그리고 귀금속의 담지량(noble metal loading)에 의존한다.
- 탄소(carbon, C)는 담층(washcoat)의 표면에 별도의 층을 형성한다. 흡착되는 탄소량은 귀금속의 담지량(loading)이 많으면 감소하지만 담층 기술(washcoat technology)에는 무관하다.
- 인(phosphorus, P)은 촉매의 도입부(inlet)와 담층(washcoat)의 바깥층에 선택적으로 흡착된다. 흡착(adsorption)은 담층 기술(washcoat technology) 또는 백금 담지량(Pt loading)에 무관하다.
- 아연(zinc, Zn)은 탄소층(carbon layer)에서만 발견되고 담층(washcoat)에서는 발견되지 않는다.

촉매 내에 오일에 의한 촉매독(oil derived poison)의 분포를 고려해 볼 때, 활성촉매물질(active catalytic species)을 담층(washcoat) 내의 보호될 수 있는 깊이에 담지시킴으로서 촉매독(poison)에 내성이 있는 촉매를 제작할 수 있다. 또한 담층(washcoat)은 촉매독(poison)에 대하여 화학적으로 불활성이 되도록 설계해야 한다. 한편, 담층 세공의 구조(washcoat pore structure)는 세공의 막힘(pore blockage) 및 이로 인한 세공확산의 제한(pore diffusion limitation)을 방지하기 위하여 많은 양의 파울링(fouling) 물질에 대한 내성이 요구된다.

참 고 문 헌

1. Beckmann, R. et al., 1992, "A New Generation of Diesel Oxidation Catalysts," SAE 922330.
2. Heck, R. M., and Farrauto, R. J., 1995, "Catalytic Air Pollution Control : Commercial Technology," Van Nostrand Reinhold, New York.