

## 백금담지 알루미나 촉매와 오존 산화제 동시 적용에 의한 탄소 입자상 물질의 저온 산화반응

이진수 · 이대원<sup>†</sup>

강원대학교 화학생물공학부  
24341 강원도 춘천시 강원대학길 1  
(2018년 6월 5일 접수, 2018년 6월 21일 수정본 접수, 2018년 6월 29일 채택)

### Simultaneous Application of Platinum-Supported Alumina Catalyst and Ozone Oxidant for Low-temperature Oxidation of Soot

Jin Soo Lee and Dae-Won Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering and Bioengineering, Kangwon National University, 1, Gangwondaehak-gil, Chuncheon-si, Gangwon-do, 24341, Korea

(Received 5 June 2018; Received in revised form 21 June 2018; accepted 29 June 2018)

#### 요 약

경유자동차에서 배출되는 탄소 입자상 물질 연소 온도구간을 낮추는 것은 미세먼지 배출 저감과 내연기관 자동차의 고연비·저배출 성능 구현이라는 측면에서 매우 중요한 기술적 과제 중 하나이다. 본 논문에서는 탄소 입자상 물질의 산화를 위해 오존을 산화제로 이용하고 백금계 산화촉매를 동시에 적용했을 때 관찰되는 150 °C 부근 저온영역에서의 탄소 입자상 물질 연소반응에 관하여 논했다. 백금계 산화촉매를 적용했을 때 오존에 의한 탄소 입자상 물질의 산화속도를 크게 개선시키지 못했지만 연소반응의 이산화탄소 선택도를 향상시켰으며, 탄소 입자상 물질의 선택적 산화를 위해 고려된 NO의 NO<sub>2</sub>로의 사전 전환(NO<sub>2</sub>-rich 조건)은 NO<sub>2</sub>와 오존의 상호 상승작용에 의해 150 °C 부근 온도영역에서의 탄소상 입자물질 연소성능을 높이는데 효과가 있었다.

**Abstract** – The lowering of temperature for combustion of diesel particulate matters (or diesel soot) is one of the important tasks in automotive industry that is searching for a way to meet up “high-fuel efficiency, low-emission” standard. In this study, it was discussed how the use of ozone over platinum-based catalyst promotes a low-temperature soot oxidation occurred at 150 °C. The use of platinum catalyst did not increase oxidation rate largely but was very effective in improving the selectivity of carbon dioxide. The pre-oxidation of NO into NO<sub>2</sub> using ozone was rather crucial in improving the oxidation rate of soot at 150 °C.

Key words: Particulate matters, DePM, Ozone, Diesel particulate filter, Continuous regeneration trap

#### 1. 서 론

국내 외로 큰 환경·보건적 문제들을 야기하고 있는 미세먼지 (Particulate Matters, 이하 PM)는 황산염과 질산염, 그리고 탄소 입자상 물질(Carbonaceous Particle, 혹은 Soot)을 중심으로 구성되어 있다. 국내 2012년 기준 PM 10 배출량의 12%와 PM 2.5 배출량의 16%가 자동차 등의 도로이용 오염원에서 발생하는 것으로 보고되고 있는데[1], 이에 따라 자동차 PM 배출규제의 강화와 배출억제 기술의 개선은 매우 중요한 미세먼지 저감대책 중 하나로 거론되고

있다. 전기가동차 등 친환경 자동차 시대의 도래를 눈앞에 두고 있는 현 시점에서도 친환경자동차 보급의 경제적 타당성이 완전히 확보되기 전까지는 내연기관 자동차의 보급과 운행이 불가피하기 때문에 내연기관 자동차 배출가스의 제로화는 현재진행형의, 매우 중요한 기술적 과제라고 할 수 있다[2].

내연기관 자동차, 특히 경유자동차에서 배출되는 PM은 조성의 70% 이상이 Soot와 가용성 유기성분(Soluble Organic Fraction)으로 구성되어 있다. 완성차 업체들의 PM 배출억제 솔루션은 엔진실린더에서 연료의 연소특성 제어를 기반으로 한 ‘전처리 기술’과 배출되는 PM을 촉매화학적 방법으로 연소시켜 제거하는 ‘후처리 기술’을 조합하여 설계하고 적용하는데, 최근 배출가스 규제가 극단적으로 강화되면서 후처리 기술의 중요성이 보다 높아지고 있다 [2]. 현재 경유자동차를 위시한 내연기관 자동차의 배출가스 제로화

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: stayheavy@kangwon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

와 관련된 가장 중요한 기술개발 주제는 “150 °C 저온조건에서의 배출가스 저감성능 확보”라 할 수 있다[3]. 배출가스를 저감시키는 촉매반응 시스템들이 정상적으로 작동하기 위해서는 배출가스가 일정 수준 온도 이상의 조건을 만족해야 한다. 일산화탄소와 미연 탄화수소를 저감시키기 위한 백금(Pt) 계열 상용 DOC (Diesel Oxidation Catalyst)는 통상적으로 200 °C 이상의 배출가스 온도를 필요로 하며[4], 대표적인 NOx 저감(DeNOx) 기술인 SCR (Selective Catalytic Reduction)에 사용되는 촉매들은 80~90% 수준의 저감성능을 확보하기 위해 일반적으로 250 °C 이상의 온도조건을 만족해야 한다[5]. PM 저감(DePM) 상용화 시스템들은 Pt 촉매가 코팅된 SiC 재료의 디젤입자상 필터(Catalyzed Diesel Particulate Filter, CDPF)를 기반으로 한 연속 자연재생 방식 필터(Continuous Regeneration Trap, CRT) 시스템을 원리로 한다. 이 장치들은 배출가스 상의 NO를 산화시켜 만든 NO<sub>2</sub>를 산화제로 이용하여 PM의 주성분인 Soot을 연소시키는데, 상용 CRT의 성능개시 온도(Balance Point Temperature)는 약 275 °C로 알려져 있다[6]. 하지만 국가들마다 이산화탄소 배출 규제에 편승해 내연기관 자동차들의 고연비(High Fuel Efficiency) 성능을 의무화하고 있는데, 이러한 추세는 배출가스 온도를 일정수준 이상 유지하기 위해 일정 운전구간에서 연료를 추가 연소시키는 엔진제어 방식 적용에 제동을 걸고 있다. 이에 따라 촉매성능 발현 온도의 저온화가 절실히 요구되고 있는데 저온화에 대한 기준 온도는 150 °C로 제시되고 있다[3]. DOC나 DeNOx의 경우, 귀금속의 원자단위 수준 고분산화, 저온 NOx 흡장성분 활용 등을 통해 저감성능 온도의 저온화에 대한 기술적 대안들이 꾸준히 연구되고 있다. 하지만 DePM의 경우 촉매 혹은 촉매반응 시스템 측면에서의 기술적 개선방안에 관한 연구가 상대적으로 부족한 실정이다.

DePM 온도구간의 저온화를 실현하기 위해서는, 반응속도의 온도의존성 측면에서 한계가 있는 기존의 NO<sub>2</sub> 산화제 기반 Soot 연소반응 방법론으로부터 탈피할 필요가 있는데, 오존(O<sub>3</sub>)을 이용한 Soot 연소반응을 대안으로 제시할 수 있다. 오존에 의한 Soot 연소반응은 성층권역에서 Soot 에어로졸에 의한 오존층 파괴와 관련되어 대기과학 분야에서 많이 연구되어 왔으나[8], 최근 일본을 중심으로 이동원 배출 PM 저감기술로서의 응용 가능성이 활발히 검토되는 추세를 보이고 있다[9-12]. 하지만 대부분의 연구들이 저온 플라즈마 방전기술을 활용한 오존 공급장치의 엔진적용 가능성을 검토하거나, 오존 공급장치 혹은 저온 플라즈마 발생장치만을 적용한 상태에서 Soot 연소반응 특성을 연구하는 경우가 대부분이다. 잘 알

려져 있는 대로 오존은 250 °C에서의 반감기가 1.5초에 불과할 정도로 열적으로 불안정하여 높은 온도 조건에서는 Soot 연소 산화제로 적용하기에 적합하지 않다. 따라서 목표로 하는 150 °C 전후 온도에서의 Soot 연소를 위해 오존에 의한 산화반응을 시도할 수 있으나, 고온 조건에서의 Soot 연소를 위해서는 기존의 NO<sub>2</sub> 산화제를 활용하는 Pt 촉매 기반의 상용 CRT (혹은 CDPF) 성능에 의지할 수 밖에 없다. 결국 CDPF에 포집된 PM을 연소시키기 위해 오존이 공급되었을 때 CDPF에 적용된 Pt 촉매가 오존을 분해하거나 오존의 Soot 연소반응을 방해하는 등 부정적인 영향이 발생할 가능성에 대한 확인이 필요하다고 판단된다.

따라서 본 논문에서는 상용 CRT 즉, Pt 촉매(모태촉매로서 2 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 선정했다.) 상에 오존이 분사되었을 때 저온구간에서 관찰되는 Soot 연소반응의 특성을 관찰하고, NO<sub>2</sub>와 오존(및 산소)이 산화제로 공존했을 때 Soot 연소 반응특성에 미치는 영향에 관해 논하고자 한다.

## 2. 실험

반응에 필요한 오존은 유전체방전 비열 플라즈마 반응기(Dielectric Barrier Non-thermal Plasma Reactor)를 이용해 생산하였다(Fig. 1). 유전체방전 플라즈마 반응기는 Sus Mesh로 둘러싼 석영관(외경: 28 mm, 두께: 1.5 mm, 길이: 500 mm)과 석영관 단면 중앙에 위치한 Copper Rod (외경: 15 mm, 길이: 400 mm)의 조합으로 전극을 구성하였으며(전극간 거리: 5 mm), 고전압 교류전원(AC KSC, 50 Hz ~ 1 Khz, 0~15 kV, Max 300 W)을 통해 방전에 필요한 전력을 공급하였다. 공급 전력의 모니터링과 제어는, 전원에서 표시되는 1차측 전압, 전류, 주파수와 오실로스코프(Tektronix TDS 220)를 통해 측정되는 2차측 전압, 주파수를 통해 이루어졌다. 고순도 산소 30 mL/min를 플라즈마 반응기에 공급하여 23,000 ppm의 오존을 생산할 수 있었고, 이 O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> 흐름을 270 mL/min의 여타 반응가스 흐름에 희석하여 2,300 ppm의 오존을 포함하는 총 300 mL/min의 반응기체 흐름을 구현하였다. 오존 농도는 출구흐름을 고순도 질소로 적절히 희석시킨 상태에서 Gastech사의 GC-110S (검지관: 18M)을 이용하여 측정하였다.

반응실험은 충전층 반응기를 중심으로 한 연속흐름식 반응시스템에서 수행하였다. Soot 샘플은 Printex-U (Degussa: C 92.8%, H 0.8%, N 0.5%, S 0.7% 기타성분 5.2%, 평균입자크기 33.3 nm)를

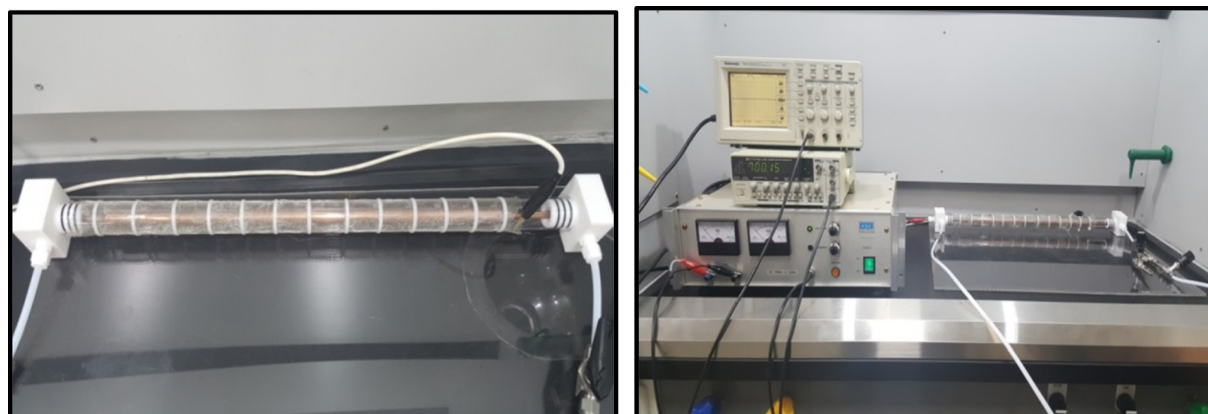


Fig. 1. Plasma reaction system for ozone production: (Left) DBD reactor; (Right) High-voltage AC power supplier matched with DBD reactor.

사용하였고, Soot 10 mg, SiC (대정화금) 50 mg, 2 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 10 mg을 막자사발에서 15분간 분쇄혼합 (Tight Contact) 한 후 석영관 반응기에 충전하여 충전층 (Packed Bed) 형태의 Soot Bed를 준비하였다. 2 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 Boehmite (Disperal, Sasol)를 공기 상에서 500 °C, 6시간 소성하여 제조한  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O (Aldrich) 수용액을 Incipient Wetness 방법으로 담지한 후 공기 상에서 120 °C, 12시간 건조와 600 °C, 3시간 소성하는 과정을 통해 제조하였다.

Mass Flow Controller (Brooks 5800E)와 오존발생 플라즈마 반응시스템을 이용하여 앞서 언급한 대로 NO<sub>2</sub> 250 ppm, O<sub>2</sub> 10%, O<sub>3</sub> 2,300 ppm, N<sub>2</sub> balance 조성에서 총유속 300 mL/min으로 흐르는 혼합 가스를 만들어 반응기에 공급하였다. 반응실험은 반응가스가 흐르는 상태에서 Soot Bed로부터 약 2 mm 떨어진 위치의 기체상 온도를 25~750 °C 구간에서 3 °C/min로 승온하면서 Soot 산화를 통해 배출되는 CO<sub>2</sub> 농도를 연속적으로 측정하는 승온 산화반응법 (Temperature-Programmed Oxidation)을 통해 진행되었다. 생성된 CO<sub>2</sub>의 농도는 IR 방식 CO<sub>2</sub> Analyzer (Teledyne, T360M)를 이용하여 측정하였고, NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> 농도는 Chemiluminescence 방식 NO<sub>x</sub> Analyzer (Thermo Fisher, 42i-HL)을 이용하여 측정하였다. 사용한 Soot 샘플 (Printex-U)에 포함된 탄소의 무게농도는 원소분석 결과 92.8 wt% 였고, 이를 기준으로 하여 생성된 CO<sub>2</sub>의 질량총합을 비교하여 탄소수지(Carbon Balance)를 계산하였다. 따라서 100%에 못 미치는 탄소수지 결과들은 Soot의 불완전 연소반응에 따른 CO 생성에 기인하는 것이며, 이에 따라 Carbon Balance 결과는 완전산화반응에 대한 선택도(CO<sub>2</sub> selectivity)를 의미하는 지표로 활용할 수 있었다.

### 3. 결과 및 토의

Fig. 2에서는 본 실험에서 사용된 플라즈마 반응시스템을 활용한 오존 생성결과들을 제시하였다. 고전압 교류전원의 2차측 전압 (Secondary Voltage)과 주파수(Frequency) 등을 조절하여 4,200에서

69,800 ppm 농도범위의(Fig. 2의 좌측 y축, 'Before dilution') 오존을 생산하였음을 보이고 있다. 이렇게 생성된 오존 흐름(유속: 30 ml/min)을 여타 반응가스 흐름(NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> Balance)과 합하여 총 300 ml/min 유속으로 희석했을 때, 420~6,980 ppm 사이의 오존농도(Fig. 2 우측 y축, 'After dilution')를 실험적으로 구현할 수 있었다.

반응실험에서의 오존농도를 결정하기 위해 참고문헌[12]에서 제시된, 오존에 의한 탄소입자상 물질 산화반응 속도론 결과들을 활용하였다. NO<sub>2</sub>에 의한 300 °C에서의 탄소 산화반응 속도(약 0.017 mg/sec [13])를 오존을 이용하여 150~300 °C 중에서 구현할 수 있을 것으로 예상되는 2,300 ppm을 오존농도로 선정하였다.

본 실험에서 NO<sub>x</sub> 화학종으로는 통상적인 DePM 연구들과는 달리 NO가 아닌 NO<sub>2</sub>를 사용하였는데, 이는 오존이 경유자동차 배출가스에 분사되었을 때 배출가스에 포함된 Soot나 CO, 탄화수소보다 빠른 속도로 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시키기 때문이다[12,14]. 보통 오존이 비교적 안정적으로 존재하는 80 °C 이하의 온도조건에서는 NO와 O<sub>3</sub>의 농도비율이 1:1 조건만 되어도 NO의 NO<sub>2</sub>로의 전환율 100%가 가능한 것으로 알려져 있다[14]. 따라서 이 연구에서는 배출가스에 오존을 분사하여 NO를 모두 NO<sub>2</sub>로 미리 전환시킨 다음에 필터에 포집된 Soot을 오존이 연소시킨다는 것을 가정하였다. 이런 조건이라면 오존에 의한 Soot 연소반응을 해석하는데 있어서 오존이 NO 산화에 의해 소모되는 것을 고려하지 않아도 된다.

Fig. 3에서는 산화제에 따른 Soot 연소반응 결과를 비교하였다. O<sub>2</sub>를 이용했을 때 약 400 °C, NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>를 사용했을 때 약 250 °C에서 연소반응이 개시되었으나 O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>의 경우 상온 부근에서부터 연소가 개시되어 약 150 °C에서 최대 산화속도를 보인 후 300 °C에서 연소반응이 소멸되는 특성을 보였다. 이는 오존을 산화제로 이용했을 때만 100~250 °C의 저온 영역에서 가시적인 산화속도 구현이 가능함을 확인할 수 있는 결과이다. 온도가 150 °C에서 상승할수록 CO<sub>2</sub> 농도가 줄어드는 현상은 오존의 열분해가 가속되기 때문이다 [12]. 공급된 오존이 완전 분해될 것으로 예상되는 300 °C 이상 온도 영역에서 관찰되는 두 번째 연소패턴에서는 연소속도의 온도에 대한 의존성이 순수 O<sub>2</sub>에 의한 연소반응의 것과 유사함을 확인할 수

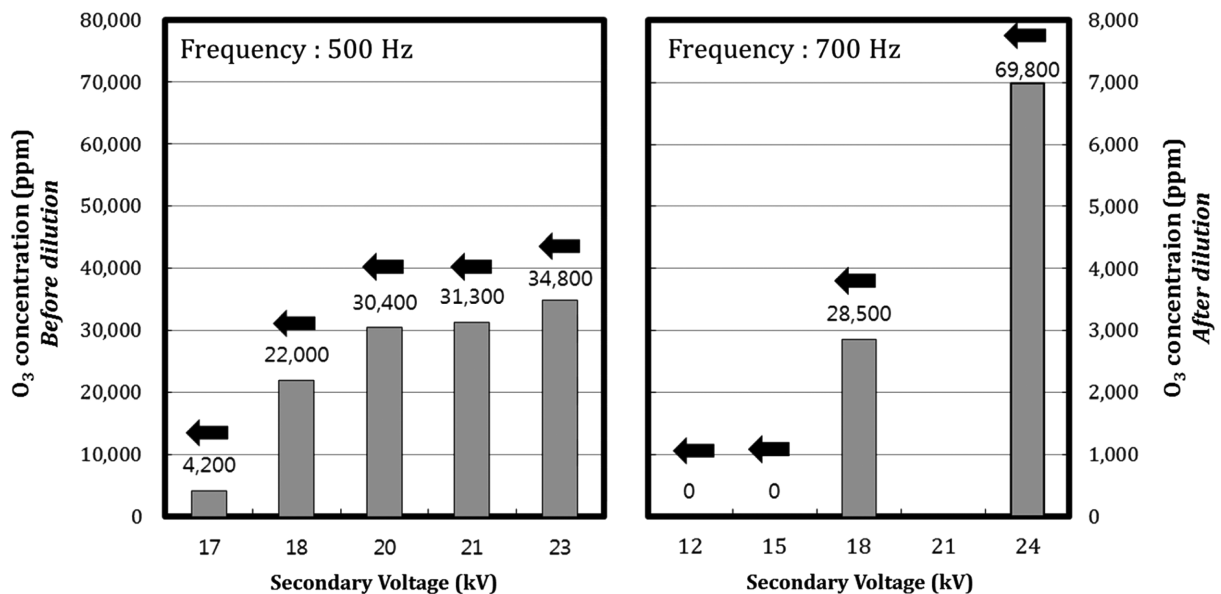


Fig. 2. Concentration of ozone produced by plasma reaction system: Reaction gas: O<sub>2</sub> 30 mL/min ('Before Dilution'), O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 30 mL/min + N<sub>2</sub> 270 mL/min ('After Dilution').

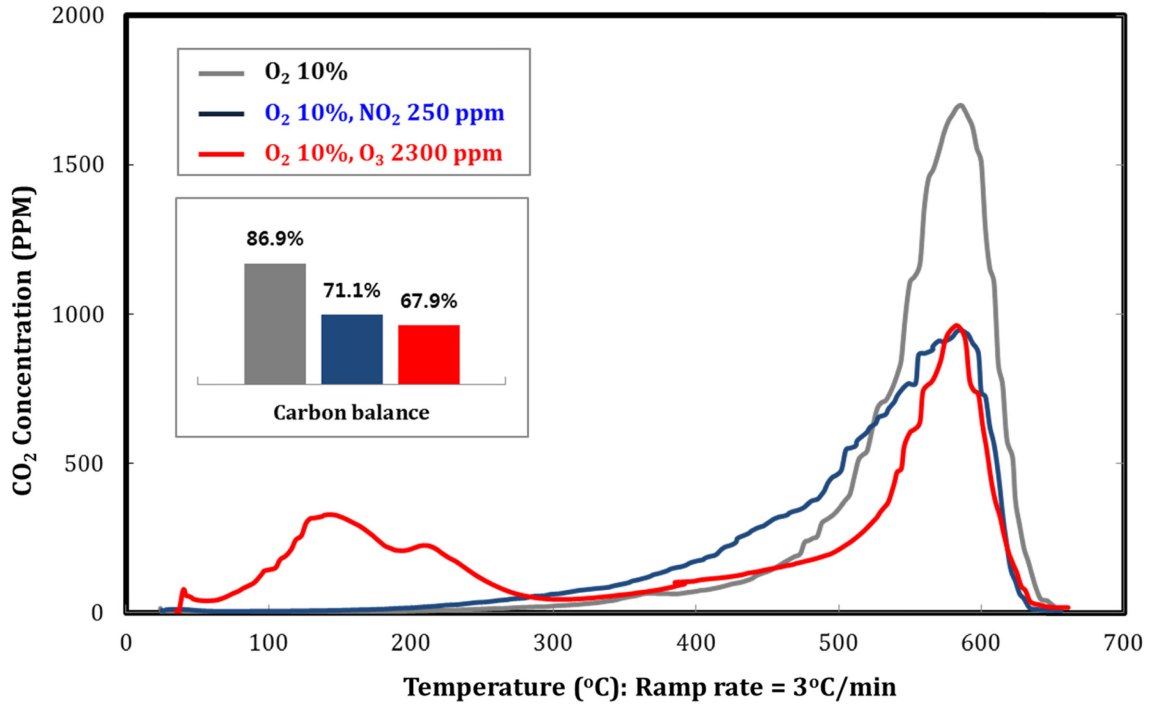


Fig. 3. Non-catalytic TPO test results using O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> oxidants: Soot-bed composition: Soot 10 mg + SiC 50 mg (tight contact); Reaction gas conditions: The compositions presented in the legend + N<sub>2</sub> balance, 300 mL/min.

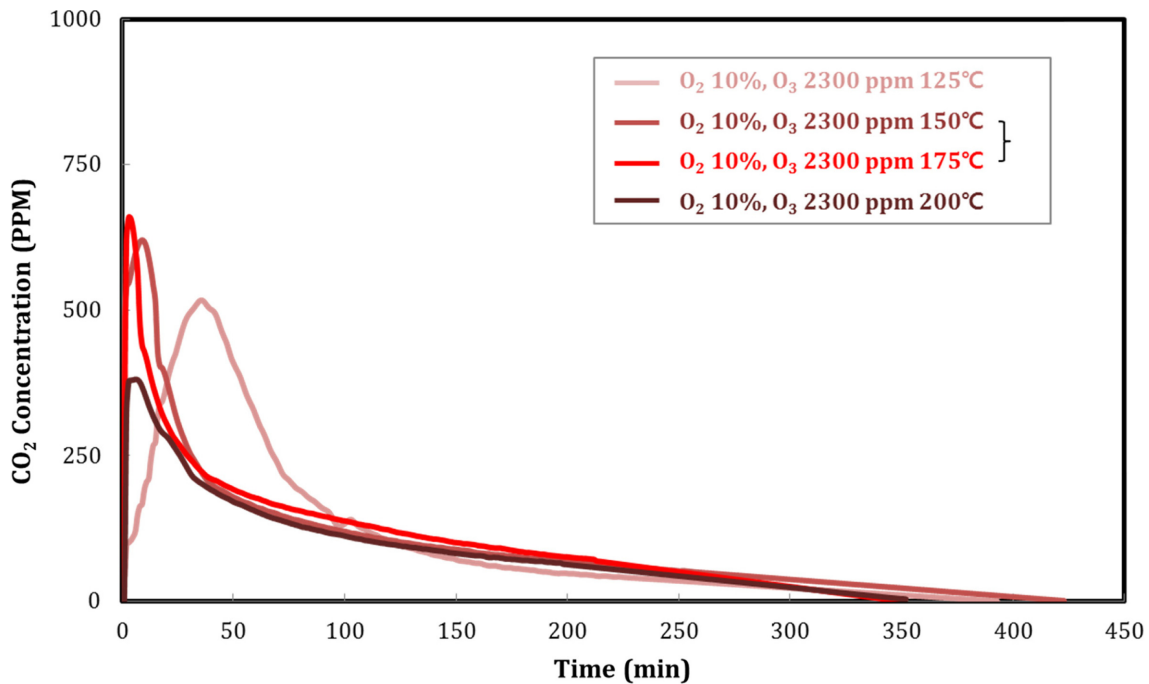


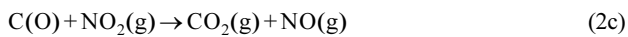
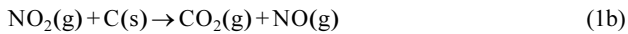
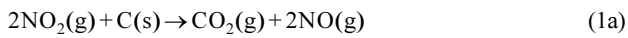
Fig. 4. Non-catalytic, isothermal soot oxidation results at 125, 150, 175, 200 °C using O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> oxidant: Soot-bed composition: Soot 10 mg + SiC 50 mg (tight contact); Reaction gas conditions: The compositions presented in the legend + N<sub>2</sub> balance, 300 mL/min.

있다. Fig. 4에서 제시된 등온 산화반응 결과에서도 150, 175 °C에서 가장 빠른 속도로 Soot이 연소되고 온도가 200 °C로 높아지면 최대 CO<sub>2</sub> 농도가 낮아져 오존의 열분해가 Soot 연소성능에 영향을 준다는 것을 확인할 수 있다. 한편 Fig. 3에 제시된 CO<sub>2</sub> 기반 탄소수지 결과에 의하면 다른 산화제들과 비교했을 때 O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>가 가장 낮은 탄소수지 결과 (67.9%)를 보였는데 연소반응 온도영역이 저온 영역으로

확대됨에 따라 CO로의 불완전연소 반응이 다른 산화제를 사용했을 때보다 상대적으로 많이 진행되었음을 예상할 수 있다.

Fig. 5는 O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> 산화제 각 조건에서 2 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 적용함에 따른 TPO 반응성능의 변화를 보이고 있다. 촉매 적용에 의해 연소개시 온도에 큰 변화는 없었지만 CO<sub>2</sub> 생성 속도가 전반적으로 눈에 띄게 상승하는 것을 확인할 수 있었다.

특히  $\text{NO}_2/\text{O}_2$ 의 경우는 최대  $\text{CO}_2$  농도가 관찰되는 온도가 촉매 적용에 따라(580에서 550 °C로) 30 °C 낮아지는 것이 관찰되었다. 이러한 산화성능의 개선은 문헌을 통해 잘 알려져 있는 Pt의 세 가지 촉매 기능에 기인하는 것으로 추측된다[13,15]. 첫 번째는 Pt 금속이  $\text{NO}_2$ 의 Soot 산화과정을 통해 환원된 NO를  $\text{NO}_2$ 로 재산화하여 [반응식 (1a~1c)] 소모된 산화제( $\text{NO}_2$ )를 재생시킴으로써 산화 반응을 촉진시키는 기능이고, 두 번째로는 Pt 금속상에서 분자산소( $\text{O}_2$ )를 활성화하여 산소 라디칼을 생성하고 이를 촉매와 Soot 계면으로 전달하여 C(O) 활성종을 생성하는 기능을 들 수 있다. 이렇게 형성된 C(O)는 Eley-Riedel 메커니즘과 유사하게 기상  $\text{NO}_2$ 와의 반응을 통해  $\text{CO}_2$ 가 생성되게 된다[반응식 (2a~2c)]. 마지막 세 번째 기능으로는 불완전 연소생성물인 CO의  $\text{CO}_2$ 로의 산화반응에 대한 Pt의 촉매작용을 들 수 있다[반응식 (3)].



특히 Fig. 5에 제시된 것처럼 2 wt%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매 적용 이후  $\text{CO}_2$  기반 탄소수지는 각 산화제 별로 90.6~97.2%로 비약적으로 상승하였는데, 이는 Pt 금속에 의한 CO의  $\text{CO}_2$ 로의 산화반응 촉진

에 주로 기인했을 것으로 예상된다.

한편,  $\text{O}_3/\text{O}_2$  산화제 조건에서만 관찰되었던 저온구간 (상온~300 °C)에서의 Soot 완전산화 반응은  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매 적용에 따라 반응속도가 소폭 증가하였으나, 고온구간 대비 향상된 정도는 상대적으로 매우 작았다. 본 연구에서 채택한 반응조건들에 국한된 결론이긴 하지만,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매 적용에 의해  $\text{O}_3$ 의 분해가 촉진되는 등의 부작용에 의해 Soot 연소성능이 저하되는 현상은 최소한 관찰되지 않았다.

Fig. 6(a)에서는  $\text{O}_3/\text{NO}_2/\text{O}_2$  산화제 조건, 즉 세 가지 산화제가 모두 공존한 상태에서 2 wt%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매를 적용한 경우의 TPO 반응 결과를 제시하였다. Figure에서 제시된 바와 같이 다른 산화제 조건들에 비해 세 가지 산화제가 모두 공존했을 때 가장 높은 저온구간 (상온~300 °C) 완전산화 반응성능이 관찰되었다. 이렇게 향상된 저온구간 성능은  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매 적용보다는 산화제로서  $\text{O}_3$ 와  $\text{NO}_2$ 가 공존한 것에 보다 크게 기인하는 것으로 추측된다. 왜냐하면 Fig. 6(b)에 제시된 것처럼,  $\text{O}_3/\text{NO}_2/\text{O}_2$  산화제 조건에서는 촉매 적용시 저온구간 완전산화 활성이 소폭 감소되기 때문이다.  $T > 300$  °C의 고온 구간에서만 촉매 적용에 따른 상승효과가 있어 완전산화 속도가 높아지고 보다 낮은 온도에서 반응이 종결하는 것이 관찰되었다.

이러한  $\text{O}_3$ 와  $\text{NO}_2$  산화제간의 시너지 효과는 Fig. 7에 제시된  $\text{NO}_x$  농도 측정 결과에 의해 아래와 같이 설명될 수 있다.

Fig. 7에 제시된  $\text{NO}_2/\text{O}_2$  산화제를 이용한 결과(흑/적/청색 점선)에 의하면 25~100 °C 구간에서 상당량의  $\text{NO}_2$ 가 흡착되면서 일부 NO로 전환되는 것이 관찰되었다. 이는 저온구간에서 전형적으로 관찰되는 Soot 상에서의 nitrate [ $\text{C}(\text{NO}_2 \cdots \text{O})$ ] 흡착 과정에서  $\text{NO}_2$  한 분자는 nitrate 흡착종으로, 나머지 한 분자는 NO로 전환되는 현상과 관련된 것으로 보인다(Fig. 8). 문헌에 의하면 이러한 화학흡착 반응은 25~75 °C 구간에서 지배적으로 진행되는 것으로 알려져 있다

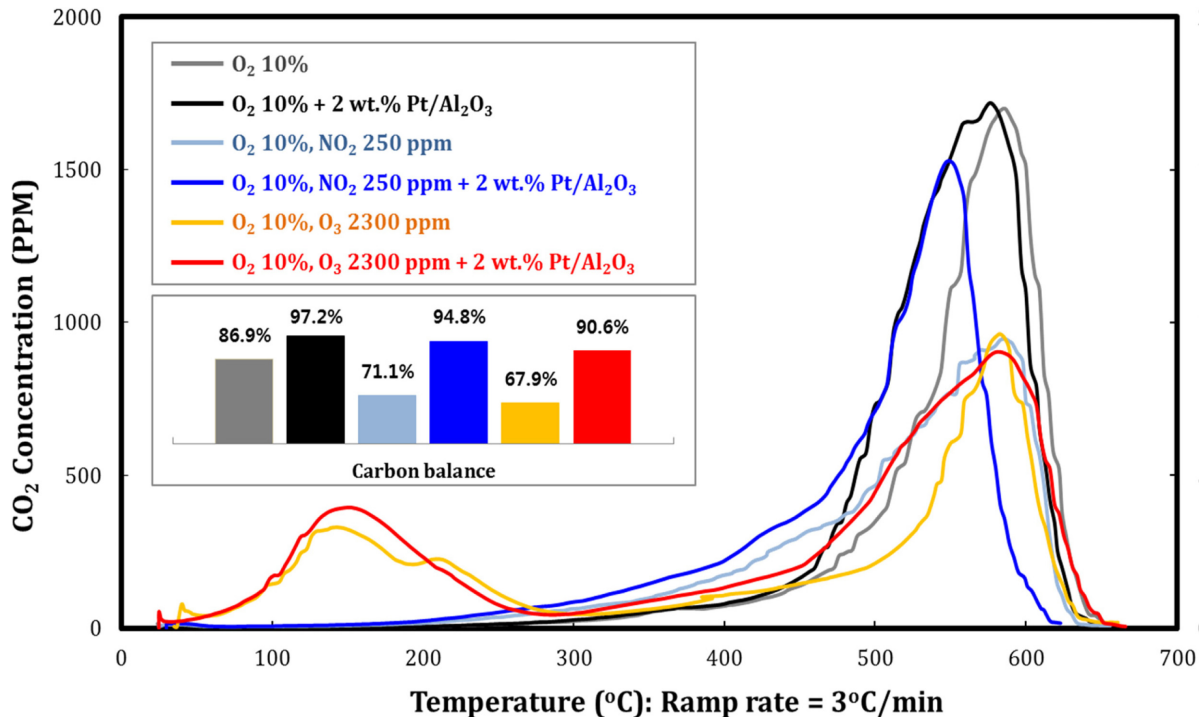


Fig. 5. The catalytic TPO test results using 2 wt%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and comparison with non-catalytic test results: Soot-bed composition: Soot 10 mg + 2 wt%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  10 mg +  $\text{SiC}$  50 mg (tight contact); Reaction gas conditions: The compositions presented in the legend +  $\text{N}_2$  balance, 300 mL/min.

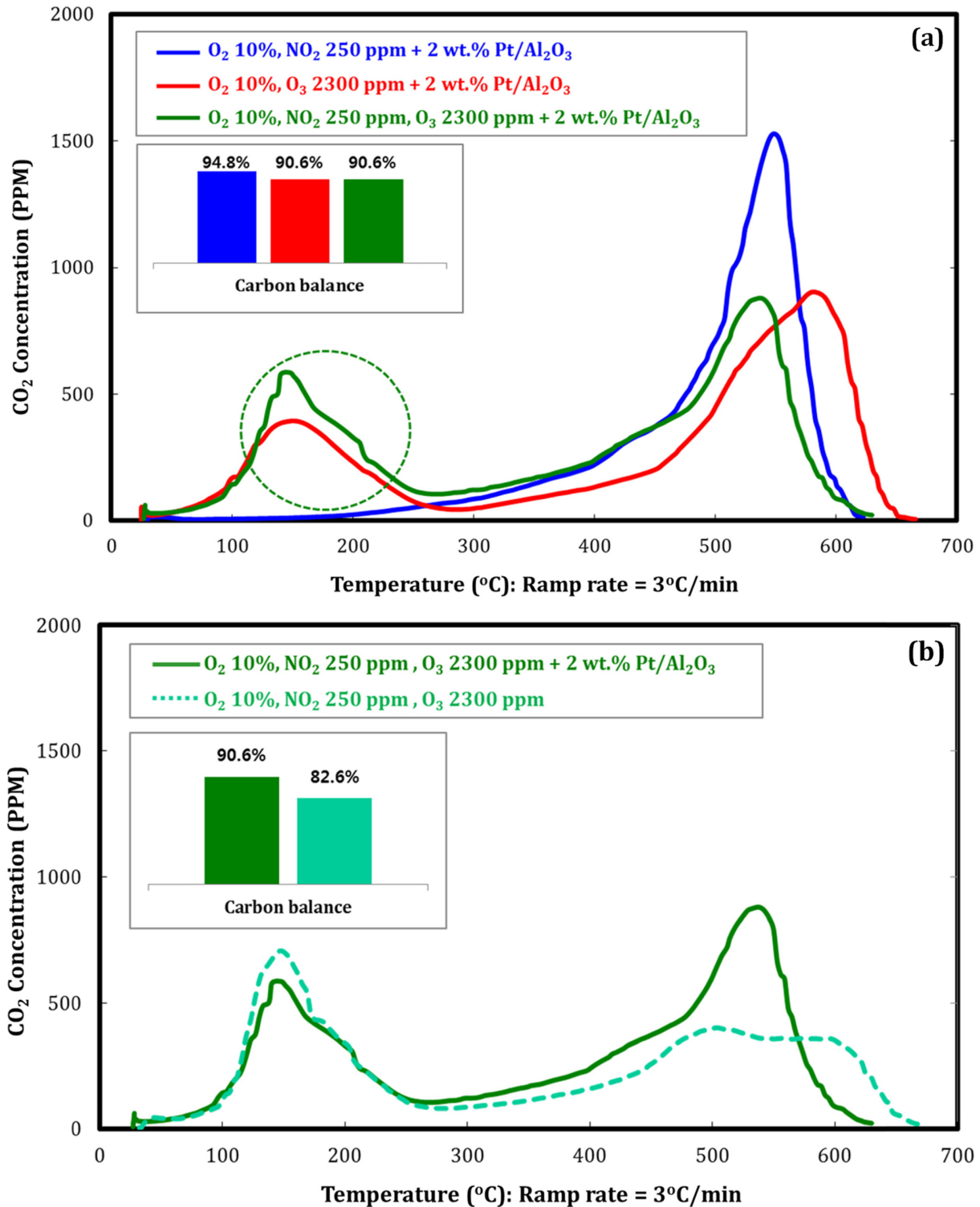


Fig. 6. (a) The catalytic (2 wt. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) TPO test results using O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> oxidant and comparison with the result using NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> oxidant; (b) The influence of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on the TPO test result using O<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> oxidant: The test conditions were same as those described in Fig. 5.

[17,18]. 온도가 100 °C 이상으로 오르게 되면 ① 흡착되었던 nitrate 가 NO<sub>2</sub>로 탈착되고, ② Pt 촉매상에서 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되는 반응 속도가 증가되면서, 온도가 250 °C를 넘어서면 ③ NO<sub>2</sub>에 의한 Soot 연소반응 [반응식 (1a, b)] 이 본격적으로 가속되기 시작할 것으로 예상된다. 고온조건에서는 NO<sub>x</sub>의 흡착이 불리하고, ①~③ 과정 중 NO<sub>x</sub>는 NO와 NO<sub>2</sub>간 변환만 이루어지기 때문에 Total NO<sub>x</sub> 농

도는 일정하게 유지된다(Fig. 7: 흑색 점선). Soot가 소진되어 반응이 종결되는 약 600 °C 부근에 이르면 NO<sub>2</sub> 농도(Fig. 7: 청색 점선)는 열역학적으로 결정되는 평형농도(Fig. 7: 보라색 점선, “NO<sub>2</sub> equil.”)에 수렴해가는 것을 확인할 수 있다.

그러나 저온구간(상온~300 °C)에서 Soot 연소반응이 진행되는 O<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 산화제 조건에서의 NO<sub>x</sub> 농도패턴(흑/적/청색 실선)은

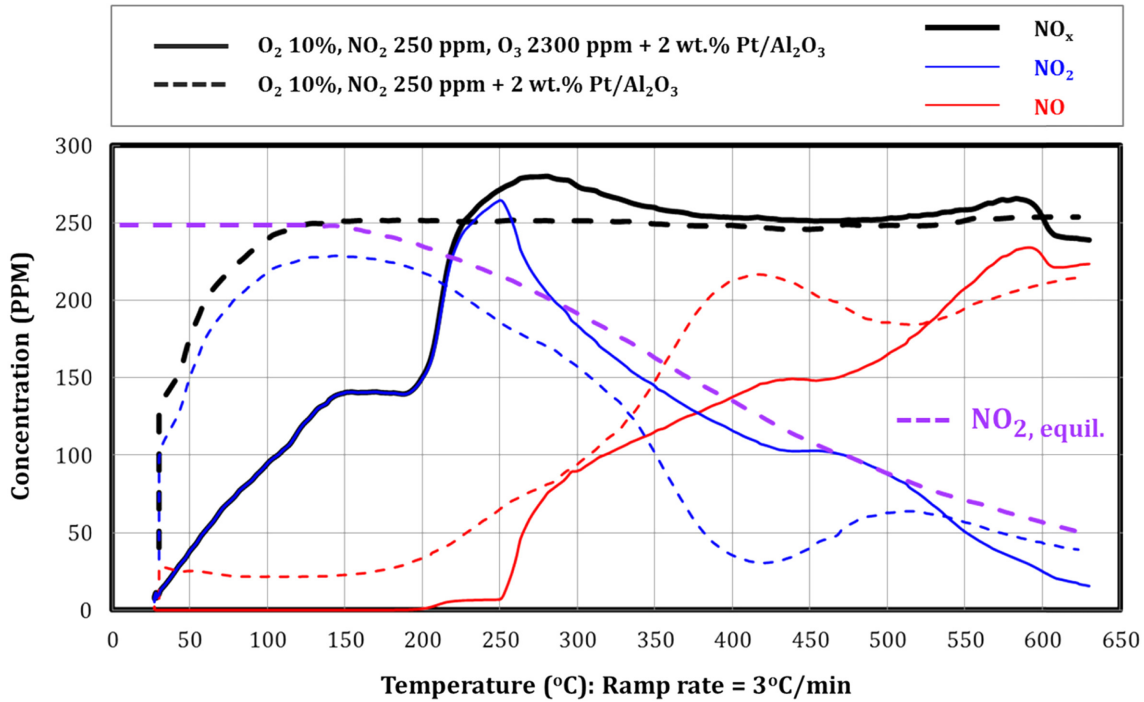
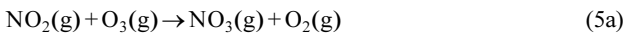
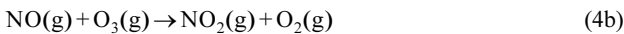
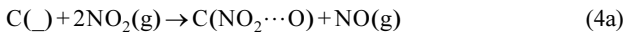


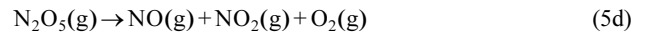
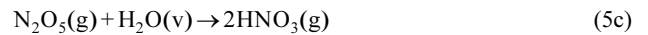
Fig. 7. The patterns of NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> concentration during catalytic (2 wt. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) TPO runs under O<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> oxidants: The test conditions were same as those described in Fig. 5.

바로 앞서 설명한 NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 산화제의 그것과 매우 달랐다. 온도구간 상온~150 °C에서 NO<sub>2</sub>의 농도가 상대적으로 크게 낮은 값을 보이면서 NO로의 전환은 전혀 관찰되지 않았는데 이에 크게 두 가지 반응메커니즘과 관련되어 있을 것으로 보인다: ① 앞서 Fig. 8에서 언급된 NO<sub>2</sub>의 nitrate로의 흡착이 진행되면서 발생하는 NO가 오존에 의해 NO로 재산화되는 과정 [반응식 (4a, 4b)]; ② 오존에 의한 NO<sub>2</sub>의 NO<sub>3</sub>로의 산화 및 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 전환되는 과정 [반응식 (5a, 5b)] [14,19].

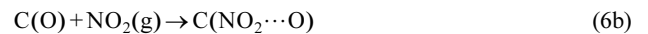


NO<sub>3</sub> 생성을 설명하는 반응 (5a)는 [O<sub>3</sub>]/[NO<sub>2</sub>] > 1의 조건에서 빠른 속도로 진행되는 것으로 알려져 있는데 (E<sub>a</sub>=4.6 kcal/mol·K), 본 실험의 반응농도 조건은 [O<sub>3</sub>]/[NO<sub>2</sub>]=9.2이다. 이렇게 생성된 NO<sub>3</sub>는 NO<sub>2</sub>와 반응하여 매우 빠르게 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 전환되는데 (E<sub>a</sub>≃0) 이 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 T < 100 °C의 저온영역에서는 완전히 열분해 되지 않고 10초 이상 잔류할 수 있다[19]. 본 실험에서 사용된 반응기 가열영역 내에서의 반응가스 체류시간은 약 8.8초이다. 또한 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 수분이 존재할 경우 매우 빠른 속도로 nitric acid로 전환되는 것으로 알려져 있으나(E<sub>a</sub> ≃0, [19]) 본 반응에서는 수분이 반응가스에 포함되지 않았고, 사용된 Soot 샘플의 H (수소) 함량이 0.84 wt%에 불과해 Soot 연소 과정에서 Soot 샘플에 포함된 수소가 한 순간에 모두 H<sub>2</sub>O로 산화된다고 해도 그 양은 50 ppm에 불과할 것으로 예측되어 nitric acid의 생성량은 크지 않을 것으로 예상된다. 한편 온도가 T > 100 °C로 높아지게 되면 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 반응식 (5d)의 과정을 통해 NO와 NO<sub>2</sub> 및

O<sub>2</sub>로 빠르게 분해된다.



오존산화를 통해 생성된 NO<sub>3</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 Soot에 대한 산화 반응성이 있는 것으로 보고되고 있지만[12], 반응속도가 어느 정도 수준인지 정확히 알려진 바가 없다. 하지만 앞서 Fig. 6(a)의 TPO 반응 결과를 보면 NO<sub>3</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 가장 활발히 생성되는 25~100 °C 구간에서 NO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> 산화제의 Soot 완전산화 반응속도는 O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> 산화제에 의한 반응속도와 완전히 같기 때문에 NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 Soot 연소 반응에 대한 기여는 크지 않았을 것으로 추측된다. 같은 Figure에서 온도가 약 120 °C 이상으로 증가하게 되면 NO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> 산화제에 의한 Soot 완전산화 속도가 O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> 산화제에 의한 연소속도를 넘어서는 것을 확인할 수 있다. 오존이 Soot 표면에서 직접 반응하면 C(O) 표면 화학종의 형성이 촉진되고 [반응식 (6a); [19,20]] 그에 따라 Fig. 8에서 제시된 과정에 의해, nitrate 표면종 [C(NO<sub>2</sub>⋯O)]의 농도도 증가할 것으로 예상된다[반응식 (6b)].



이렇게 크게 증가한 C(O) 및 C(NO<sub>2</sub>⋯O) 표면 화학종들은 오존과의 반응을 통해 CO<sub>2</sub>로 전환되었을 가능성이 높다고 예상된다 [반응식 (7a), (7b)]. 만약 이 표면종들이 오존이 아닌 O<sub>2</sub>나 NO<sub>2</sub>에 의해 효과적으로 산화될 수 있다면 Fig. 6(a)에서 제시된 O<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> 산화제 조건도(청색 실선) C(O) 및 C(NO<sub>2</sub>⋯O) 표면종이 생성되는 조건이기 때문에 [16,17], 저온구간(25~300 °C)에서 가시적인 연소 성능이 관찰되었어야 하는데 그렇지 못했다.

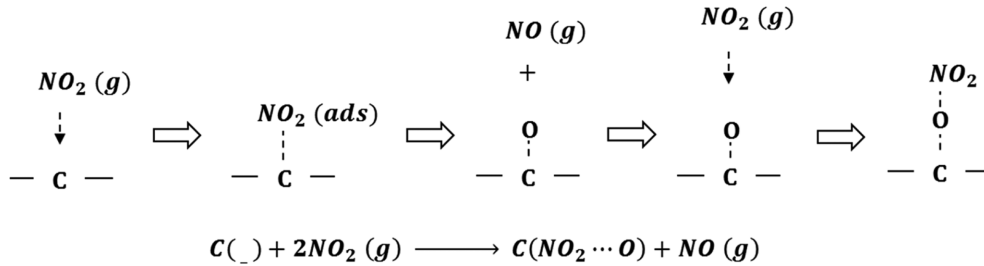
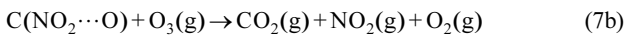
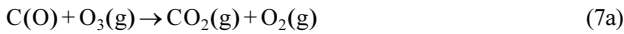


Fig. 8. The proposed mechanism for nitrate adsorption on soot surface at near ambient temperature under NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> reaction gas [17,18].



### 4. 결 론

오존은 상업화된 DePM 시스템의 산화제로 사용되는 NO<sub>2</sub> 보다 낮은 온도에서 Soot를 효과적으로 연소할 수 있어 상온에서도 Soot를 연소시키고 150 °C에서 최대 연소속도를 보였다. 온도가 보다 높아지면 오존의 열분해 반응이 촉진되어 300 °C에 이르러 (오존에 의한) Soot 연소반응이 종결되었다. Pt 담지 촉매(Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 적용하였을 때 오존에 의한 Soot 연소반응 속도가 개선되는 효과는 매우 작았으나, 저온 산화에 따른 문제점이었던 불완전 산화에 의한 CO 배출을 줄이고 반응의 CO<sub>2</sub> 선택도를 높일 수 있었다. 오존에 의한 Soot 연소반응은 반응가스에 NO<sub>2</sub>가 공존하고 있을 때 보다 촉진되는 것이 관찰되었으며, 이는 오존의 사전 분사에 의해 배기가스에 포함된 NO를 NO<sub>2</sub>로 미리 전환시킨 상태에서 PM이 포집된 필터에 공급하는 것이 상온~300 °C에서 진행되는 오존의 Soot 연소 반응 속도를 높이는 데 유리하다는 것을 의미한다. NO의 NO<sub>2</sub>로의 전환은 Pt 촉매 적용에 의해서도 가능하지만 Pt 촉매로는 적절한 반응속도를 확보하기 힘든 상온~150 °C 근처의 낮은 온도에서도 오존산화를 이용하면 전환을 확보가 가능하다.

따라서 Pt 담지 촉매를 기반으로 하는 상용 CRT 시스템에 오존 분사 전략을 적용할 경우, Soot 연소뿐만 아니라 NO의 NO<sub>2</sub>로의 사전 전환반응까지 감안하여 오존 공급량을 제어할 수 있다면 일산화탄소의 생성을 억제하면서 상온~300 °C의 저온에서 보다 향상된 DePM 성능을 확보할 수 있을 것으로 예상된다.

### 감 사

1. 이 논문은 2018년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구사업임(NRF-2016R1A5A1009592).
2. 본 연구는 2016년 강원대학교 대학회계 학술연구조성비로 연구하였음(관리번호-520160518).
3. 플라즈마 전원 시스템 구축과 운전에 많은 조언과 장비 지원을 해주신 강원대학교 화학생명공학부 김교선 교수님께 감사 드립니다.

### References

1. Korean Ministry of Environment, "It Appears if you Understand Correctly: What is Particulate Matters?," Administrative Publication No. 11-1480000-001435-01, April, 2016.

2. Jeong, J. W., "Current Trends and Future Challenges in Development of Technology for Automotive Pollution Reduction," *News Info. Chem. Eng.*, **33**(4), 431-435(2015).
3. USDRIVE Workshop Report (2012): "Future Automotive After-treatment Solutions: The 150 °C Challenge," [https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical\\_Reports/PNNL-22815.pdf](https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_Reports/PNNL-22815.pdf).
4. DieselNet Technology: Emission Aftertreatment/Catalyst Technologies/Diesel Catalysts/Diesel Oxidation Catalyst, [https://www.dieselnet.com/tech/cat\\_doc.php](https://www.dieselnet.com/tech/cat_doc.php)
5. Park, S. H., Lee, K.-Y. and Cho, S. J., "Catalytic Technology for NO<sub>x</sub> Abatement using Ammonia," *Clean Technol.*, **22**(4), 211-224(2016).
6. DieselNet Technology: Emission Aftertreatment/Diesel Filter Systems/CRT Filter, <https://www.dieselnet.com/tech/dpf crt.php>.
7. Jeong, H., Bae, J., Han, J. W. and Lee, H., "Promoting Effects of Hydrothermal Treatment on the Activity and Durability of Pd/CeO<sub>2</sub> Catalysts for CO Oxidation," *ACS Catal.*, **7**(10), 7097-7105 (2017).
8. Bekki, S., "On the Possible Role of Aircraft-generated Soot in the Middle Latitude Ozone Depletion," *J. Geophys. Res.*, **102**(10), 751-758(1997).
9. Hirata, H., Kakanohara, M. and Ibe, M., "Exhaust gas Purification System Utilizing Ozone," US Patent 8,051,643 B2(2011).
10. Okubo, M., Kuroki, T., Miyairi, Y. and Yamamoto, T., "Low-temperature Soot Incineration of Diesel Particulate Filter Using Remote Nonthermal Plasma Induced by a Pulsed Barrier Discharge," **40**(6), 1504-1512(2004).
11. Okubo, M., Arita, N., Kuroki, T., Yoshida, K. and Yamamoto, T., "Total Diesel Emission Control Technology Using Ozone Injection and Plasma Desorption," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **28**, 173-187(2008).
12. Itoh, Y., Sakakibara, Y. and Shinjoh, H., "Low-temperature Oxidation of Particulate Matter Using Ozone," *RSC Advances*, **4**, 19144-19149(2014).
13. Jeguirim, M., Tschamber, V. and Brilhac, J. F. and Ehrburger, P., "Oxidation Mechanism of Carbon Black by NO<sub>2</sub>: Effect of Water Vapour," *Fuel*, **84**, 1949-1956(2005).
14. Wang, Z., Zhou, J., Fan, J. and Cen, K., "Direct Numerical Simulation of Ozone Injection Technology for NO<sub>x</sub>," *Energy Fuels*, **20**, 2432-2438(2006).
15. Fino, D., Bensaid, S., Piumetti, M. and Russo, N., "A Review on the Catalytic Combustion of Soot in Diesel Particulate Filters for Automotive Applications: From Powder Catalysts to Structured Reactors," *Appl. Catal. A: Gen.*, **509**, 75-96(2016).
16. Diesel Net Technology: Emission Aftertreatment/Diesel Filter Systems/Catalyzed Diesel Filters, <https://www.dieselnet.com/>

- tech/dpf\_cat.php.
17. Tighe, C. J., Twigg, M. V., Hayhurst, A. N. and Dennis, J. S., "Adsorption and Reaction of  $\text{NO}_2$  on Carbon Black and Diesel Soot at Near-ambient Temperatures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 10480-10492(2011).
  18. Azambre, B., Collura, S., Trichard, J. M. and Weber, J. V., "Nature and Thermal Stability of Adsorbed Intermediates Formed During the Reaction of Diesel Soot with Nitrogen Dioxide," *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2296-2303(2006).
  19. Lin, F., Wang, Z., Ma, Q., He, Y., Whiddon, R., Zhu, Y. and Liu, J., " $\text{N}_2\text{O}_5$  Formation Mechanism During the Ozone-based Low-temperature Oxidation deNO<sub>x</sub> Process," *Energy Fuels*, **30**, 5101-5107(2016).
  20. Mul, G., Neeft, J. P. A., Kaptejin, F. and Moulijn, J. A., "The Formation of Carbon Surface Oxygen Complexes by Oxygen and Ozone: The Effect of Transition Metal Oxides," *Carbon*, **36**(9), 1269-1276(1998).