

천연가스 자동차용 삼원촉매의 λ -윈도우 영역 개선

Improvement of λ -window Range of the Three-Way Catalyst for Natural Gas Vehicles

최병철*, 정필수*

B. C. Choi, P. S. Jung

ABSTRACT

The model gas reaction tests were carried out to investigate the purification characteristics of methane on the exclusive catalyst for NGV. The experiment was conducted with the factors which affect the conversion efficiency of methane, such as Redox ratio, coexistence components of CO, NO, H₂O, precious metals and additives. The catalyst loaded with larger amount of Pd and with additive La showed lower light-off temperature. In the presence of CO and NO, the conversion efficiency of methane was varied according to the kind of additive loaded. The conversion efficiency of methane was dropped for the catalyst loaded with La under lean air-fuel ratio, while it increased for the one loaded with Ti+Zr for the same condition. It was shown that the water vapor inhibited methane from oxidation by its poisoning on the surface of catalyst.

주요기술용어 : Methane(메탄), Catalyst(촉매), Natural Gas Vehicle (NGV, 천연가스 자동차), Conversion efficiency(정확율), TPR(승온환원법)

1. 서론

화석연료인 석유는 교통수단의 주 에너지원으로 그 위치를 굳히면서 급속히 수요가 성장하고 있다. 그러나, 화석연료를 사용하는 자동차의 배출가스는 대기오염을 유발하여, 자동차의 편의성에 상반하여 대기환경 문제발생이라는 불리한 점

을 안고 있다. 더욱이 화석연료가 가까운 미래에 고갈될 것은 자명한 사실이며, 자동차의 편의성과 지구환경보존의 양면을 만족시키기 위한 자동차 엔진은 고출력을 유지하면서 저공해 특성을 동시에 만족해야만 한다[1].

그리고 화석연료의 고갈 문제를 해결하는 수단으로 대체연료를 개발할 필요가 있다. 이러한 관점에서 천연가스는 엔진 배출가스의 저공해성과 풍부한 매장량, 저렴한 가격으로 석유연료의

* 정회원, 전남대학교

Table 1 Specification of catalysts

NO	Precious metal(PM)	Loading (g/L)	Washcoat	Additive
A	Pd	2.0	γ -Al ₂ O ₃	Ti, Zr
B	Pd	2.0	γ -Al ₂ O ₃	La
C	Pd	2.0	γ -Al ₂ O ₃	La, Zr
D	Pd/Pt(8/2)	2.0	γ -Al ₂ O ₃	La
E	Pd/Pt(5/5)	2.0	γ -Al ₂ O ₃	La
F	Pd/Pt(5/5)	2.0	γ -Al ₂ O ₃	La, Zr
G	Pd/Pt(2/8)	2.0	γ -Al ₂ O ₃	La
H	Pd/Pt(2/8)	2.0	γ -Al ₂ O ₃	La, Zr

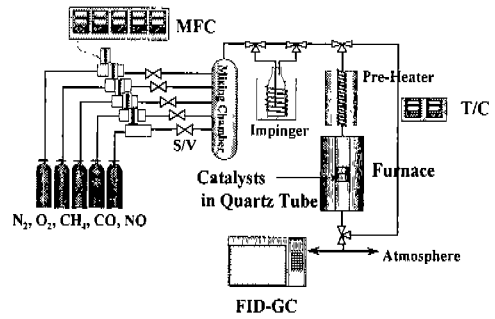


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

대체 자동차용 연료의 하나로 주목받고 있다. 천연가스 자동차의 배출가스 성분 중 탄화수소 성분의 약 80% 이상을 차지하고 있는 메탄은 가솔린 자동차에서 배출되는 탄화수소에 비해 촉매에서의 저온 활성이 나쁘다.

천연가스자동차의 삼원촉매의 배출가스반응 특성은 가솔린자동차의 삼원촉매와 비교하면 촉매의 λ -윈도우(λ -window)가 대단히 좁고 농후한 영역으로 치우치는 경향이 있다[2]. 따라서, 서공해 천연가스 자동차를 실현하기 위해서는 보다 광범위한 λ -윈도우를 가진 촉매의 개발이 필수적이다.

본 연구에서는 천연가스자동차용 촉매로 Pd 계열 촉매를 선정하여 λ -윈도우 영역에 영향을 미치는 귀금속 종류와 조촉매의 특성을 파악하고, 이들 촉매에 있어서 배출가스 중의 공존성분이 λ -윈도우 변화에 미치는 영향을 파악하여 λ -윈도우의 개선 조건을 검토하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 Model gas 촉매반응 실험 장치

모델가스 촉매반응 실험장치는 상압 고정층 반응장치로 Fig.1과 같다. 유통 가스는 메탄(CH₄), 일산화질소(NO), 일산화탄소(CO), 산소(O₂), 질소(N₂)의 고압가스용기로부터 공급하였다. 모델가스의 농도는 질량 유량 조절기의 유량에 의해

조정되고, 각 개별가스는 혼합실에서 혼합되어 촉매반응부를 통하여 반응 후에 배출된다. 촉매 반응부는 내경 19.5mm, 길이 460mm의 석영 관으로 제작하였다. 촉매 온도제어는 촉매 중앙에 직경 0.5mm의 K 시쓰형(sheath-type) 열전대를 이용하였다. 촉매 온도는 전기로의 온도 조절기에 의해 조절되었다. 그리고, Impinger는 내부의 증류수의 온도를 소정의 온도로 유지시키면서 전유량가스를 통과 시켜 통과 가스에 포화수증기의 수분을 포함시킬 수 있는 수분공급장치이다.

본 연구에서 사용한 촉매의 사양을 Table 1에 나타낸다. 촉매는 자동차용으로 코디에라이트(cordierite) 담체에 γ -Al₂O₃ 및 각종 조촉매(Ti, La, Zr)를 첨가한 워시코트(washcoat)에 귀금속(Pd, Pt) 촉매를 코팅한 모노리스(monolith)형으로 셀(cell)은 62cell/cm²이다. 귀금속 촉매의 담지량은 2.0g/L이며, 촉매의 외형은 직경 19.5mm, 두께 10mm이며, 이를 석영 촉매 반응관에 두 개를 넣고 촉매표면의 산화성 및 환원성 물질의 제거를 위하여 300℃의 질소 분위기에서 2시간 처리 후 실험에 사용하였다. 실험 중 온도 상승률은 5℃/min으로 하였으며, 실험 조건에서 촉매의 반응 온도를 30분 동안 안정시킨 후 배출가스 농도를 측정하였다. 가스 유량은 1.7L/min으로 공간 속도(SV=space velocity; 표준 온도, 압력에서 혼합기의 유량/촉매의 체적)는 20,000 1/hr 이다. 가스 성분은 촉매 반응부의

입구 및 출구에서 측정하여 정확도를 구한다. 가스 성분 중 메탄은 FID(Flame Ionization Detector)가 부착된 가스크로마토그래프(Donam, DS6200)를 이용하였다. 실험은 동일 조건에서 3회 이상 측정하였으며, 재현성은 $\pm 0.5\%$ 정도로 확보하였다. 반응가스의 샘플링은, GC 출구의 진공펌프를 이용하여 분석 컬럼과 연결된 $5\mu\text{L}$ 의 시료 샘플루프를 배출가스가 통과하는 도중 GC의 샘플링 밸브 교체로 컬럼으로 자동으로 주입되는 방식을 채택하고 있다. 메탄의 분석에 사용한 GC의 컬럼은 Phenylisocyanate/Porasil C (Supelco사) 이다[3].

2.2 TPR 실험 방법

승온환원법(Temperature-Programmed Reduction, TPR)은 일정한 온도에서 촉매의 표면에 산소를 충분히 흡착시킨 뒤 산소 공급을 멈추고 He 혹은 Ar 분위기에서 대기온도까지 냉각시킨다. 여기에 일정 농도의 수소를 통과시키면서 동시에 촉매 온도를 상승시키면서 흡착된 산소의 환원 특성을 알아보는 실험이다. 사용한 TPR 실험장치(Altamira, AMI-100)의 촉매 시료의 중량은 0.5g 이다. 고체 시료를 수소로 환원시키면서 반응기를 통과한 수소의 농도는 TCD(Thermal Conductive Detector)에서 분석된다. 시료의 전처리에는 $10\% \text{O}_2/\text{He}$ 로 400°C 에서 1시간 동안 산소를 흡착시키고, 400°C Ar 분위기에서 1시간 동안 퍼지(purge)한 다음 상온까지 냉각시킨다. 그 후 촉매의 온도를 상온에서 950°C 까지 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온시키면서 $10\% \text{H}_2/\text{Ar}$ 을 흘려 보내 TPR profile을 얻는다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 온도 변화에 대한 메탄의 정화 특성

혼합기의 stoichiometry의 척도로 천연가스 자동차의 배출가스 성분이 가솔린 자동차의 배출가스와 다른 점은 탄화수소 성분이다. 천연가스 자

동차 배출가스의 탄화수소 성분 중 약 80% 이상이 메탄이다. 메탄은 일반적으로 고분자 탄화수소에 비해 촉매에서의 반응성이 낮다. 따라서, 천연가스 자동차용 촉매를 평가하는데 있어서 메탄의 정화능 평가는 필수적이다.

본 실험에 사용된 촉매는 메탄 정화에 유리하다는 평가를 받고 있는 Pd 촉매를 중심으로 Table 1에 나타난 것처럼 Pd, Pt 담지량과 조촉매의 성분이 다른 8종류의 촉매를 설계, 제조하여 실험에 이용하였다. Fig.2는 촉매의 온도변화에 대한 메탄의 정화특성을 나타내고 있다. 촉매 반응에서 메탄에 대한 정확도는 식 (1)와 같이 나타낸다.

$$CH_4\text{conversion} = \frac{1 - [CH_4]_{out}}{[CH_4]_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

여기서 $(CH_4)_{in}$ 및 $(CH_4)_{out}$ 은 촉매 입구 및 출구에서의 메탄의 농도이다. 촉매 입구에서 혼합기는 메탄이 1000ppm, 산소가 1%이고, 질소를 기저가스로 전체 통과유량은 $1.7\text{L}/\text{min}$, 공간속도(SV)는 $20,000 \text{ l}/\text{hr}$ 이다. 이 실험조건은 천연가스자동차 엔진의 운전조건이 이론공연비보다 약간 희박한 영역이며, 차량의 시내 주행 정도의 저속운전영역에 상당한다.

Fig. 2는 각 촉매에 있어서 온도변화에 따른 메탄의 정화율 실험결과를 나타내고 있다. Pd 담지량이 많은 촉매가 Pd 담지량이 적은 촉매보다 활성온도가 낮다. Pd 담지량이 많은 촉매의 활성온도는 350°C 에서 메탄의 정화율이 급격하게 상승되는데 이것은 저온에서 촉매의 표면은 metallic Pd 상인데 메탄의 산화활성은 Pd oxide 상이기 때문에 저온에서는 메탄의 활성을 가지지 못하지만 350°C 이상에서 표면의 metallic Pd 상이 산화되어 Pd oxide 상을 형성하기 때문이다[4]. 그리고 Pd 담지량이 많은 촉매 중 활성 온도가 320°C 로 가장 낮은 촉매는 B 촉매이다. 그 이유는 귀금속 Pd의 담지량과 조촉매로 첨가된 La가 촉매의 열안정성과 저온 활성의 영향으로 메탄의 산화 촉진에 관여한 것으로 추측된다. 그리고 A, B 촉매보다 활성 온도가 높

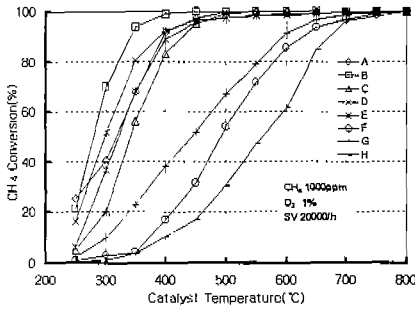


Fig. 2 Effect of catalyst temperature on CH₄ conversion

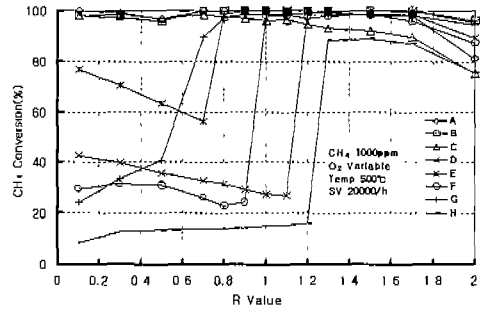


Fig. 3 Effect of various O₂ concentrations on CH₄ conversion

은 C촉매는 조촉매로 첨가된 Zr이 Pd 표면을 덮고 있어 메탄의 산화반응은 억제된다고 생각된다. E, F 촉매는 귀금속 담지량이 Pd/Pt=5/5인 촉매로, 조촉매 La가 첨가된 E촉매가 조촉매 La+Zr이 첨가된 F 촉매보다 낮은 활성온도를 나타내고 있다. Pd/Pt=2/8인 G, H촉매에서도 La가 첨가된 G촉매의 활성 온도가 La+Zr이 첨가된 H촉매보다 낮은 활성온도를 나타내고 있다.

이상과 같이 Pd 담지량이 많고 조촉매로서는 Zr보다 La의 첨가가 메탄의 저온 활성에 유리함을 알 수 있었다.

3. 2 공연비 변화의 영향

정상상태에서 CH₄의 정화율을 Redox ratio의 함수로서 측정하였다. Redox ratio는 산화성분에 대한 환원성분의 비로서 식 (2)과 같이 성분의 부분 압력으로부터 계산 되어질 수 있다[5]. 여기서 R=1은 이론공연비에 해당하며 R < 1은 산소과잉영역으로 희박연소(lean)영역이고, R > 1은 산소희박영역으로 과농연소(rich)영역을 의미한다.

$$R = \frac{CO + H_2 + 4CH_4}{NO + 2O_2} \quad (2)$$

모델가스의 촉매반응 실험에서 촉매온도는 500°C로 일정하게 유지하고 진 유통가스는 1.7L/min 공급으로 공간속도 SV=20,000 1/hr를

유지하였다. Fig.3은 1000ppm의 메탄에 대해서 산소농도를 250에서 19,250ppm까지 변화시켜 Redox ratio(2.0-0.1)에 따른 메탄의 정화특성을 나타내고 있다. Redox Ratio 변화에 대한 메탄 정화율은 산소과잉영역에서 A, B, C의 Pd 촉매가 Pd 담지량이 적은 D, E, F, G, H 촉매보다 높은 정화율을 나타내고 있다. D, E, F, G 촉매는 Pd 담지량이 적은 촉매로 Pd 담지량이 많은 촉매에 비교하여 메탄의 산화에는 불리하기 때문에 R<1.0 산소과잉영역에서 메탄 정화율이 저하한다. 반면, R>1.0 산소희박영역에서는 C, H를 제외한 모든 촉매에서 높은 정화율을 나타내고 있는데, 이는 메탄이 산소희박영역에서 GC에서 검출되지 않는 다른 성분으로 변환되었을 것으로 추측된다. 그리고 E, F 촉매(Pd/Pt(=5/5))에 있어서 메탄의 정화율이 급격하게 떨어지는 Redox ratio를 비교하면, La가 담지된 E촉매는 R≤0.8에서 급격히 저하하고, Zr이 첨가된 촉매는 R≤1.0에서 정화율이 급격히 감소한다. 이 때 E촉매의 경우 산소과잉영역(산화분위기)에서 메탄 정화율은 60% 이상이며, F의 경우는 30% 이하로 저하하고 있다. G, H 촉매의 메탄 정화율을 비교하여 보면 Zr이 첨가되어 있는 H 촉매보다 La가 첨가되어 있는 G 촉매가 산화분위기에서 높은 정화율을 보이고 있다.

이상과 같이 Pd 담지량이 많고 조촉매 La가 첨가되어 있는 촉매가 산소과잉영역에서 메탄 정화율이 우수함을 알았다.

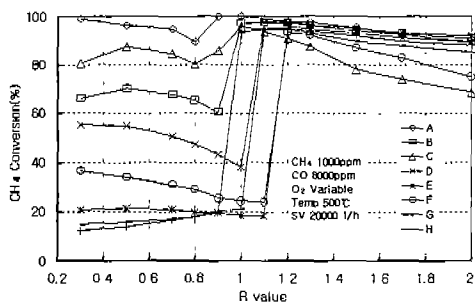


Fig. 4 Effect of Redox Ratio on CH₄ conversion in the presence of CO

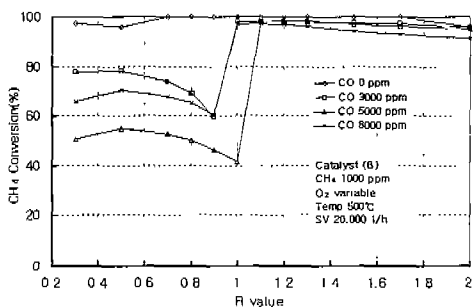


Fig. 5 Effect of Redox Ratio on CH₄ conversion with various CO concentration

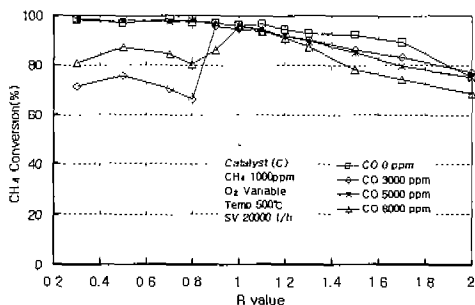


Fig. 6 Effect of Redox Ratio on CH₄ conversion with various CO concentration

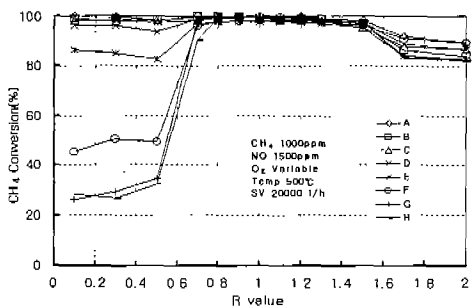


Fig. 7 Effect of Redox Ratio on CH₄ conversion in the presence of NO

3. 3 공존 성분의 영향

(1) 일산화탄소(CO)의 영향

Fig.4는 자동차의 배출가스 중 공존성분 CO가 메탄의 정화율에 미치는 영향을 나타내고 있다. 혼합가스는 CH₄-CO-O₂이며,

$$R = (CO + 4CH_4) / (2O_2) \text{ 로 나타낸다.}$$

메탄은 1000ppm, CO는 8000ppm일 경우 Redox ratio에 대한 메탄 정화율의 결과이다. 산소과잉영역에서 메탄 정화율은 Pd only 촉매인 A, B, C 촉매가 Pd 담지량이 적은 D, E, F, G, H 촉매보다 높게 나타나고 있다. 이중 A 촉매는 산소 과잉영역에서도 정화율이 저하하지 않고 높은 정화율을 나타내고 있다. 이것은 조촉매 Ti, Zr이 첨가되어 있는 것으로 촉매 표면의 TiO₂, Zr₂O₃의 산소 흡착량 증가로 메탄의 산화

를 촉진시키기 때문으로 생각된다. 그리고 B, C 촉매의 산소과잉영역에서 메탄의 정화율은 B 촉매의 경우 R≤1.0에서 60%까지 메탄의 정화율이 저하하는데, C 촉매는 동일한 Redox Ratio에서 80%까지 메탄 정화율이 떨어지고 있다.

Fig.5 및 Fig.6은 CO 농도 변화에 대한 조촉매의 영향을 파악한 결과이다. 조촉매의 성분은 B 촉매가 La(Fig.5), C 촉매가 La+Zr(Fig.6)이다. Fig.5에서 La가 첨가된 촉매는 CO 농도가 증가함에 따라 산소과잉영역에서 정화율이 떨어지며, 정화율이 높은 λ-원도우 영역은 산소확박 영역에서 급격히 떨어져 좁아지는 현상을 나타내고 있다. 그러나 Fig.6의 La+Zr이 첨가된 촉매의 경우는 CO 농도 증가에 대해서 산소과잉영역에서 메탄 정화율은 Fig.5의 La만의 첨가촉매에 비교하여 상승하며 λ-원도우 영역도 넓어진다. 한

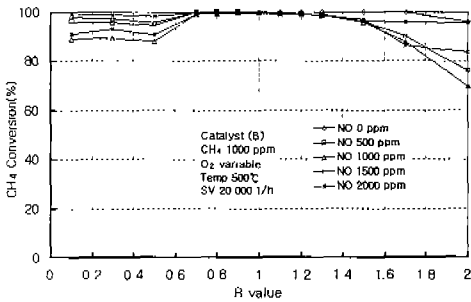


Fig. 8 Effect of Redox Ratio on CH₄ conversion with various NO concentration

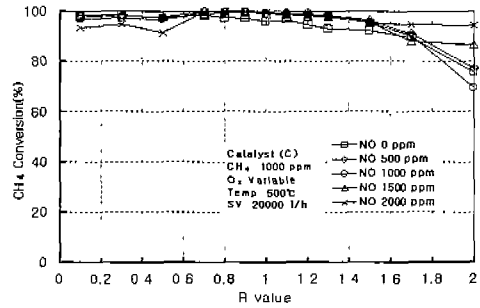


Fig. 9 Effect of Redox Ratio on CH₄ conversion with various NO concentration

편, Ti+Zr이 첨가된 촉매 A에 있어서는 CO 농도 변화의 영향은 거의 없으며, Fig.4에 나타난 것과 같이 높은 정화율을 거의 그대로 유지하였다. 그리고 산소과잉영역에서 공존 CO 농도가 8,000ppm일 경우가 3,000ppm이나 5,000ppm보다 높게 나타나는 이유는 미확인된 사실이며 앞으로 검토가 요구된다.

이상의 결과와 같이 Pd 촉매에 있어서 공존성분 CO의 공존하에서 메탄의 산화반응 특성 향상 및 λ-원도우 영역의 확대에 유리한 조촉매는 Ti+Zr > La+Zr > La 순서임을 알았다.

(2) 일산화질소(NO)의 영향

천연가스 자동차의 배출가스 성분 중 NO의 농도는 운전조건에 따라 수백에서 수천 ppm까지 변화한다. 이러한 NO 농도 변화가 촉매반응에 미치는 기본 특성을 파악하였다. 혼합가스는 CH₄-NO-O₂이며 $R=4CH_4/(NO+2O_2)$ 로 나타낸다.

Fig.7은 각 촉매에 있어서 공존 NO 농도가 1500ppm 일 때 메탄의 정화율 실험 결과이다. 산소 과잉영역에서 메탄 정화율이 95% 이상인 촉매는 Pd 담지량이 많은 A, B, C 촉매이다. NO 공존시 조촉매의 종류에 따른 산소과잉영역에서 메탄의 정화율에 미치는 영향과 λ-원도우 영역과의 관계를 Fig.8, Fig.9에 나타낸다. 먼저

조촉매 Ti+Zr이 첨가된 A 촉매의 경우는 NO 농도 변화에 대해 정화율 변화는 거의 없이 95% 이상을 나타내었다. Fig.8에서 조촉매 La가 첨가된 B 촉매의 경우는 NO 농도가 증가할수록 산소과잉영역에서 메탄의 정화율은 약간 떨어지고 있다. 그리고 Fig.9의 La+Zr이 첨가된 C 촉매의 경우도 NO 농도가 증가할수록 산소희박영역에서 메탄의 정화율은 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또한 산소과잉영역에서 메탄의 정화율은 미소하게 감소하는 경향이 있으나 메탄 정화율은 비교적 높게 유지되고 있다.

이상과 같이 NO 공존 농도 변화에 대한 메탄의 정화율 실험 결과 Pd only 촉매에 있어서 조촉매 Ti+Zr을 첨가한 촉매의 경우 정화율 변화는 없으나, La+Zr이나 La가 첨가된 촉매는 희박영역에서 메탄의 정화율이 약간 저하하며 λ-원도우 영역은 변함이 없음을 알았다.

(3) NO+CO 공존의 영향

메탄의 산화반응시 공존성분 NO+CO 존재가 미치는 영향을 파악하기 위하여 사용한 혼합가스는 CH₄-CO-NO-O₂이며,

$$R=(CO+4CH_4)/(NO+2O_2)$$

로 나타낸다.

실험조건은 공존성분 NO를 1,500ppm으로 일정하게 유지하고 CO농도를 3,000에서 8,000ppm

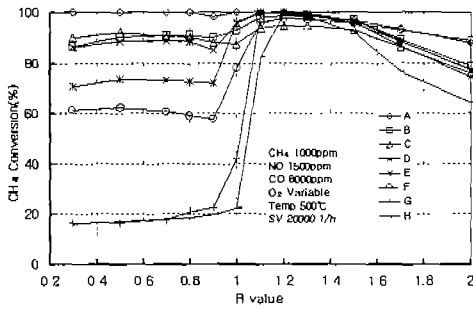


Fig. 10 Effect of Redox Ratio on CH₄ conversion in the presence of NO+CO

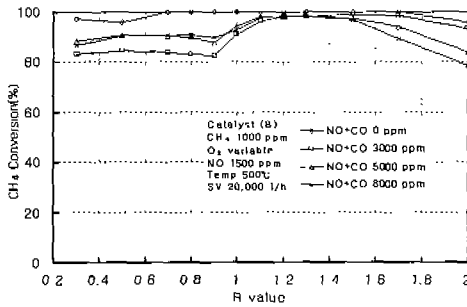


Fig. 11 Effect of Redox Ratio on CH₄ conversion in the presence of NO+CO

까지 변화시켜 실험하였다. Fig.10에서 Pd 담지량이 많은 A, B, C 촉매는 Redox ratio 0.2~2.0 전 구간에서 85%이상의 메탄 정화율을 나타내고 있다. Pd/Pt(5/5)인 E, F 촉매는 CO 농도가 증가함에 따라 R≤1.0에서 정화율이 급격하게 떨어지며 산소과잉영역에서 정화율이 각각 70%, 60%를 나타내고 있다.

Fig.11은 CO+NO 공존시 Pd 촉매(B)에 있어서 조촉매(La)의 영향을 파악한 결과이다. 산소과잉영역에서 CO 농도가 증가함에 따라 정화율은 약간 상승하는 경향을 보이고, 산소희박영역에서는 반대로 정화율이 떨어지고 있다. 이는 산소과잉영역에서 CO는 쉽게 산화하여 그 반응열이 메탄 산화반응을 촉진시키며 산소희박영역에서는 반대로 CO의 산화반응이 낮아지고 CO가 일시적으로 촉매작용을 방해하기 때문이다.

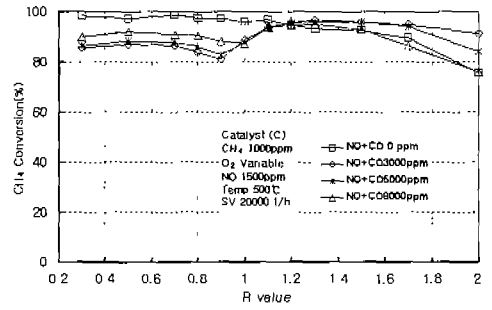


Fig. 12 Effect of Redox Ratio on CH₄ conversion in the presence of NO+CO

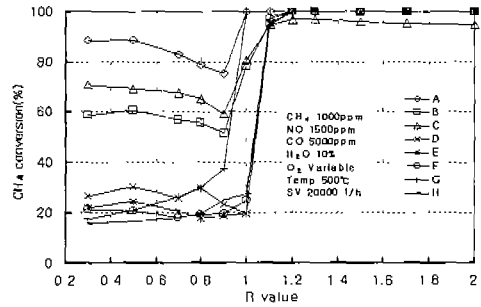


Fig. 13 Effect of Redox Ratio on CH₄ conversion in the presence of H₂O

Fig.12는 조촉매 La+Zr이 첨가된 촉매의 결과로 Fig.11과 거의 유사한 특성을 보이고 있다. 그리고 조촉매 Ti+Zr이 첨가된 촉매 A의 경우 CO 농도변화에 대한 정화율 특성은 거의 변화하지 않았으며 정화율은 Fig.10의 결과와 유사하게 높았다.

천연가스 자동차 배출가스와 같이 CO와 NO가 공존할 때 메탄의 정화에 유리한 Pd 촉매의 조촉매는 Ti+Zr이며, La나 La+Zr은 거의 유사한 정화특성을 보였다.

(4) 수분(H₂O)의 영향

천연가스자동차 배출가스에는 약 10~18% 정도의 수분을 함유하고 있다.[6] Fig.13은 각종 배출가스 성분에서 H₂O가 10% 첨가되었을 때 메탄의 정화율 실험 결과이다. 산소과잉영역에서

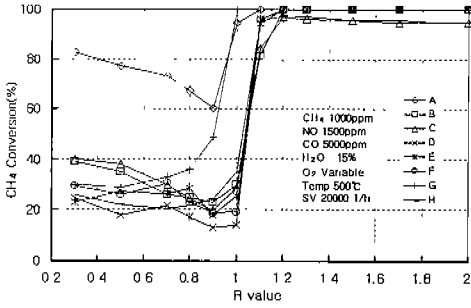


Fig. 14 Effect of Redox Ratio on CH₄ conversion in the presence of H₂O

정화율은 Pd 담지량이 많은 A, B, C 촉매가 Pd 담지량이 적은 D, E, F, G, H 촉매보다 높게 나타내었다. 그러나 Fig.10의 수분이 첨가되지 않은 결과와 비교하면 산소과잉영역에서의 Pd 촉매의 메탄 정화율은 두드러지게 떨어지고 있다. 그 이유는 산소과잉영역에서 수분이 Pd의 촉매 표면에 경쟁흡착을 하여 산화반응을 억제하기 때문이다[2]. 모든 촉매에 있어서 수분이 증가함으로써 메탄 정화율은 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig.14는 H₂O의 첨가량을 15%로 상승시켰을 경우 메탄의 정화율을 나타내고 있다. A촉매는 10% 수분 공존조건에서 R≤1.0의 회박영역에서 정화율이 80% 이상인 반면 15% 수분의 공존에서는 60%까지 메탄 정화율이 낮아지고 있다.

이상과 같이 수분 공존 실험결과로부터 산소과잉영역에서 메탄의 정화율이 급격하게 떨어지고 λ-원도우 영역 또한 산소회박영역으로 치우쳐 좁아지는 경향을 나타내는 현상은, 천연가스 자동차용 촉매가 가솔린 자동차용 촉매보다 λ-원도우 영역이 좁고 산소과잉영역에서 메탄의 정화율을 급격히 저하시키는 한 원인이라 생각된다.

4. TPR 실험 결과

TPR 분석은 반응기내의 촉매온도를 변화시키

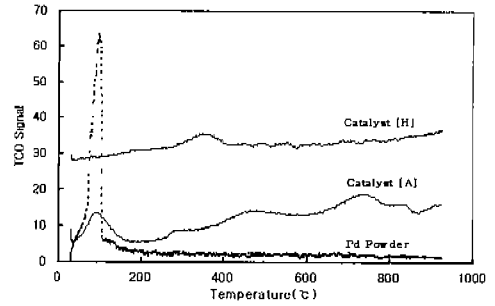


Fig. 15 Temperature Programmed Reduction (TPR) profiles for Pd series catalysts

면서 기체로 고체시료를 환원시키면서 기체 농도의 변화를 분석하여 고체표면에서 기체의 반응정보를 얻는 기법이다. 반응기내의 촉매온도가 변화함에 따라 촉매표면이 환원되면 수소 농도가 감소하는데 이때 발생한 피크를 온도의 함수로 나타낸 것이 TPR 곡선이다. 이들 피크의 수와 위치는 고체시료에 존재하는 환원 Site의 종류 및 화학결합 세기를 나타내는 것이며, 피크의 면적은 환원 Site의 존재량을 나타낸다[7].

TPR 실험에 사용한 시료는 Pd powder(Pdc l₂), 촉매A(Pd only), 촉매H(Pd/Pt=2/8)이다. Fig.15는 Pd powder의 실험 결과로 100°C에서 나타나는 TCD Signal은 시료의 물리적인 흡착으로 시료 표면에서 Pd의 산소에 대한 환원특성을 나타낸다. 100°C에서 Pd 표면으로부터의 산소 탈리현상은 수소가 Pd 촉매를 환원시키는 작용을 하는 것으로 천연가스자동차용 촉매와 같이 워시코트, 조촉매 및 귀금속이 복합적으로 혼합된 물질에서의 반응특성과 비교 검토할 수 있는 기준으로 사용할 수 있다. 촉매 A의 Pd only 촉매의 환원 피크는 Pd 시료에서 생성되는 100°C 피크 외에 270°C, 445°C, 728°C에서 피크가 나타나는데, 이것은 Pd의 담지량이 많고 조촉매 Ti, Zr이 함유된 것으로 산소를 흡착하는 세기가 강하여 고온에서도 촉매표면에 환원작용이 일어난다고 있다는 것을 보여주고 있다. Pd powder 결과와 비교하면 270°C, 445°C에서 나타나는 환원피

크는 촉매의 워시코트에 담지되어 있는 TiO_2 나 Zr_2O_3 에 의한 환원피크로 판단된다. H촉매의 경우 $350^\circ C$ 근처에서 한 개의 피크만 나타나고 있다. 이것은 Pd 담지량이 적고 조촉매 La-Zr을 함유하고 있는 촉매는 고온에서 산소흡착 세기가 약하다는 것을 나타내고 있다.

이와 같이 TPR 분석결과 및 메탄의 산화반응 특성 결과로부터 천연가스자동차용 촉매는 고온에서 산소 흡착특성이 우수한 Pd 담지량이 많고 조촉매로 Ti, Zr이 첨가된 촉매가 공연비의 변화에 대한 메탄의 정화특성 및 λ -윈도우 확대에 유리하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

천연가스 자동차용 삼원촉매의 λ -윈도우 영역에 영향을 미치는 각종 인자들에 관한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 메탄의 산화반응에 있어서 Pd 담지량이 많고 조촉매로서는 Zr보다 La의 첨가가 메탄의 저온 활성화에 유리하다.
- (2) TPR 분석 결과 Pd 담지량이 많고 조촉매 Ti+Zr이 함유된 촉매가 표면 산소 흡착량을 증가시켜 메탄의 산화반응을 촉진시킨다.
- (3) 배출가스의 공존성분 중 수분의 농도가 증가함에 따라서 촉매의 메탄 산화작용을 억제시키고 λ -윈도우 영역은 좁아진다.
- (4) Pd 담지량이 같은 촉매에 있어서 λ -윈도우 영역을 확대하는데 보다 유리한 조촉매는 $Ti+Zr > La+Zr > La$ 순서이다.

후 기

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의해 지원되었으며 관계자에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. Degobert, "Automobiles and pollution", SAE(1995), p.321, 1992.
2. B.C.Choi, G.S.Son, E.Kim and K.Y.Lee, "Effective Parameters on the Catalytic Reaction of NGV Catalytic Converter", SAE No.960239, 1996.
3. 최병철, 정종우, 임명택, 김영길, "공연비 변화에 따른 천연가스 자동차용 촉매의 정화 특성", 한국자동차공학회 추계 학술대회 논문집(II), 1998.
4. J.G.McCarty, "Kinetics of PdO Combustion Catalysis", Catal. Today, 26, pp.283~293, 1995.
5. S.Subramanian, R.J.Kudla, M.S.Chattha, "Treatment of Natural Gas Vehicle Exhaust", SAE No. 930223, 1993.
6. K.S.Creamer. J.H.Saunders. "Evaluation of a Catalytic Converter for a 3.73kW Natural Gas Engine" SAE No. 930221, 1993.
7. 전학제, "촉매개론", 한림원, p.275, 1995.