

린번 천연가스자동차용 산화촉매의 정화 및 열화특성

최병철^{*1)} · 윤성식²⁾ · 정종우²⁾

전남대학교 자동차연구소^{*1)} · 전남대학교 대학원²⁾

Conversion and Aging Characteristics of Oxidation Catalyst for Natural Gas Vehicle with Lean-burn System

Byung-Chul Choi^{*1)} · Sung-Shik Yoon²⁾ · Jong-Woo Jeong²⁾

^{*1)}Automobile Research Center, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

²⁾Graduate School of Mechanical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received 9 December 2002 / Accepted 29 January 2003)

Abstract : This study was carried out to investigate the aging and conversion characteristics of oxidation catalysts for a natural gas vehicle with lean-burn system. The conversion of CH₄ was observed over the various composition ratio of PMs(Precious metals) and washcoating methods. On the fresh catalysts, Pd affected on the activity of CH₄ at low temperature more than other PMs in Pd-only and Rh/Pd/Pt catalysts. The activity at low temperature increased as a mount of Pd increases. On the aged catalysts, the CH₄ conversion efficiency of Pd-only catalyst with mono-layer washcoat decreased more than that of the other catalysts of CH₄ conversion. It was observed that the thermal durability of Rh/Pd/Pt catalysts with double-layer washcoat was better than the single washcoat catalyst.

Key words : Natural gas(천연가스), Oxidation catalyst(산화촉매), PMs(precious metals, 귀금속)

1. 서론

지구온난화와 대기오염에 대한 문제가 심각해지면서 자동차로 인한 대기오염을 저감하기 위하여 전 세계적으로 자동차 배출가스에 대한 규제가 강화되고 있다. 이러한 경향에 따라 저공해 자동차의 개발 및 보급이 확대되고 있다. 대체연료를 사용한 저공해 자동차의 개발이 진행되고 있으며, 그 중 천연가스의 보급도 계속적으로 증가하고 있다. 천연가스는 풍부한 매장량과 배출가스의 저공해성으로 인하여 대체연료 중 하나로 고려되고 있다. 이러한 세계적인 추세속에서 천연가스자동차는 저공해자동차의 하나로서 인정을 받고 있다. 그러나 천연가

스 연료의 주 성분인 메탄(CH₄)은 대기 중에서 N₂O, CO₂와 함께 온실효과를 일으키는 성분의 하나로 인식되고 있다. 따라서 천연가스자동차의 배출가스에 포함된 메탄 정화가 필수적으로 요구되고 있다. 현재 운행되는 천연가스자동차에는 삼원촉매(TWC) 시스템과 린번(lean-burn)시스템의 개발이 진행되고 있다. 이 중 이론공연비 운행 자동차용 삼원촉매 후처리장치의 개발은 어느정도 진행되고 있으나, 린번 천연가스 자동차용 후처리장치의 실용화는 미비한 실정이다. 따라서 린번 천연가스자동차용 전용촉매의 개발이 요구되고 있다. 팔라듐(Pd)은 메탄에 대한 우수한 반응성을 보이는 귀금속 중 하나이다^{1,2)}. 그러나 메탄에 대한 Pd의 촉매반응은 좁은 공연비 윈도우 영역과 취약한 내구성의 문제를 보이는 것으로 나타났다. 자동차에 장착된 촉매들은 열화에

*To whom correspondence should be addressed.

bchoi@chonnam.ac.kr

따라 성능저하가 이루어지며, 과잉공기영역으로 갈수록 메탄에 대한 정화율은 낮은 것으로 평가되어 왔다. 린번 천연가스자동차의 경우 과잉공기비(λ , relative air/fuel ratio)는 1.35~1.6 사이의 과잉공기비 영역에서 운전된다.¹⁾ 린번 천연가스 자동차용 촉매 개발은 배출가스의 주성분인 메탄에 대한 저온활성과 열적 내구성의 향상 그리고 과잉공기영역의 공연비 윈도우 확장이 주요 과제이다.

본 연구에서는 린번 천연가스자동차용 산화촉매(oxidation catalyst) 개발을 목적으로, Pd계 산화촉매의 저온활성과 열적 내구성 및 공연비 윈도우의 평가를 수행하였다. 실험에 고려한 주요인자는 Pd, Rh 및 Pt의 귀금속(PMs, Precious metals)의 구성과 단일층, 이중층 와쉬코트(washcoat)이다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 산화촉매

저온활성과 내구성이 확보되는 린번 천연가스자동차용 산화촉매의 개발을 위해서 귀금속의 구성과 담지량을 주요인자로 설계하였다. Table 1에 설계한 촉매의 사양을 나타낸다. 촉매는 이중층 와쉬코트와 단일층 와쉬코트를 고려하여 설계하였다. 촉매의 제조는 촉매 제조회사(Ordeg Co.)에 의뢰하여 제조하였다. 이중층 와쉬코트 촉매는 Pd-Pt-Rh/ γ -Al₂O₃계 산화촉매로서 귀금속 담지는 상층 와쉬코트에 Pt와 Rh을 담지하였고, 하층와쉬코트에 Pd를 담지하였다. 그리고 열적열화에 대한 내구성을 고려하기 위해 단일층 와쉬코트와 이중층 와쉬코트 기법을 적용하였다.

Table 1 Specification of oxidation catalysts

Cat.	Double Layer		
	Upper		Bottom
	Rh	Pt	Pd
A	1	1	13
B	1	3	11
C	1	.	9
D	1	.	18

Cat.	Single Layer	
	Rh	Pd
	E	Pd-only
F	1	9

열적열화는 실험실 열화 방법으로 수행하였으며, 1cycle 열화한 촉매는 40,000km의 실차 주행 열화 효과를 갖는다.²⁾ 열화촉매의 성능평가는 4cycle의 열화조건에서 수행하였다.

2.2 촉매의 저온활성화 실험

촉매의 저온활성 평가를 위한 반응실험은 린번 천연가스자동차 엔진의 배출가스를 모사한 모델가스를 이용하였다. 모델가스 반응장치는 상압 고정층 촉매반응장치이다. 촉매의 성능평가에 사용한 공간속도(Space Velocity, SV(표준온도, 압력에서 혼합기의 유량/촉매의 체적))는 20,000 h⁻¹로 하였다.

모델가스는 1100 ppm의 메탄(CH₄), 2800 ppm의 일산화질소(NO), 8400ppm의 일산화탄소(CO) 그리고 10%의 수분(H₂O)를 공급하였으며, 산소(O₂)농도는 공연비 변화에 대한 적정 농도를 공급하고 기저가스로서 질소(N₂)를 공급하였다. 메탄의 측정에는 TCP 충전 컬럼을 사용하여, FID (Flame Ionization Detector)가 장착된 GC(Gas Chromatography, HP-6890)를 이용하였다.

측정은 동일조건, 동일온도에서 3회 이상 실시하여 $\pm 1\%$ 의 재현성을 확보하였다. 실험장치의 구성은 Fig. 1과 같으며 실험방법은 선행연구와 같다.³⁾

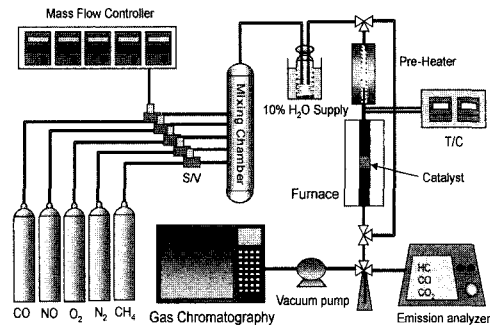


Fig. 1 Schematic diagram of model gas experimental setup

2.3 공연비변화에 따른 촉매반응

린번 천연가스자동차는 $\lambda=1.35\sim 1.6$ 사이의 과잉공기비 조건으로 운전되기 때문에, 본 연구에서도 $\lambda=1.0\sim 1.6$ 의 조건에서 산화촉매의 성능을 평가하였다.

실제 엔진의 배출가스를 상정한 모델가스의 과잉

공기비는 표준상태에서 단위 공기량 중에 포함된 산소량에 대한 모델가스 중의 산화제와 환원제의 차의 비로서 계산되어 진다. 식 (1)에 과잉공기비의 계산식을 나타내었다.⁴⁾ 과잉공기비의 변화는 공급되는 산소농도를 변화시켜 조절하였다. 각각의 과잉공기비에서의 촉매성능평가는 λ=1.0의 초기조건에서 10분의 안정화 기간을 거친 후 수행하였다. 과잉공기비에 대한 촉매의 정확율 평가는 촉매의 활성온도를 500℃의 조건에서 수행하였다.

$$\lambda = 1 + \frac{[O_2] + 0.5[NO] - 0.5[CO] - 2[CH_4]}{20} \quad (1)$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1 모델가스의 촉매반응

천연가스자동차의 배출가스 중 탄화수소성분의 대부분을 차지하는 메탄을 모델가스로 모사하여 촉매의 저온활성 반응실험을 실시하였다.

Fresh 상태의 촉매와 실험실 열화모드에 의해 4 사이클로 열화된 촉매의 저온활성을 비교하였다. Fig. 2는 fresh 촉매의 온도 변화에 따른 메탄의 정확율을 각각 나타내고 있다. 모델가스의 공간속도 (SV)는 20,000h⁻¹로 하였고, 린번 천연가스자동차임을 고려하여 λ=1.6의 과잉공기비를 유지하였다. Fresh한 촉매의 경우 메탄의 산화반응에는 귀금속 Pd의 담지량이 많은 촉매들이 저온활성과 정확율이 높게 나타나고 있다. Fig. 2에서 E 촉매의 50% 정확율을 보이는 촉매온도인 LOT₅₀(Light-off temperature)는 약 415℃로 다른 촉매와 비교하여 가장 우수한 성능을 나타내고 있다. 귀금속 Pd만 담지된 E 촉매는 Rh와 Pt가 함께 담지된 다른 촉매에 비해 적은 Pd의 담지량에도 불구하고 높은 정확성능을 나타내고 있다. D 촉매는 다른 촉매에 비해 Pd의 담지량이 가장 많은 것으로 Pd-only의 E 촉매 다음으로 우수한 성능을 보이고 있다. E와 F 촉매는 단일층 와쉬코트를 채택한 것으로 이중층 와쉬코트에 비해 높은 정확성능을 나타내고 있다. 따라서 메탄의 산화반응에는 귀금속 Pd이 가장 효과적인 것을 알 수 있다. 이것은 다른 연구자들의 결과와 동일한 결과이다.^{1,5)}

메탄은 분자 결합구조가 안정된 단일 포화탄화수

소로서 촉매반응에는 많은 활성에너지가 요구된다. 따라서 다른 귀금속에 비해 활성에너지가 낮은 Pd가 메탄의 촉매반응에 유리하고 높은 활성에너지를 갖는 귀금속 Pt나 Rh는 메탄에 대한 Pd 보다 활성온도가 높은 것으로 보인다.

Fresh 촉매의 경우 이중층 와쉬코트를 채택한 촉매는 와쉬코트의 하층에 Pd가 담지되어 단일 포화탄화수소로서 해리흡착에 불리한 메탄의 물리흡착(Physisorption) 저하에 의해서 단일층 촉매에 비해서 정확율이 낮은 것으로 생각된다.

Fig. 3은 4cycle 열적 열화된 촉매의 메탄 정확율을 나타내고 있다. 열화촉매의 경우, A 촉매의 LOT₅₀가 480℃이며 열화촉매 중 가장 우수한 성능을 나타내고 있다. Rh-Pt/Pd(상층/하층)로 구성된 A 촉매는 열화 후 메탄에 대한 정확성능이 촉매 열화 전과 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 4는 촉매온도 500℃에서 열화전·후의 정확율 감소정도를 나타낸 것이다. 귀금속 Rh-Pt와 Pd가

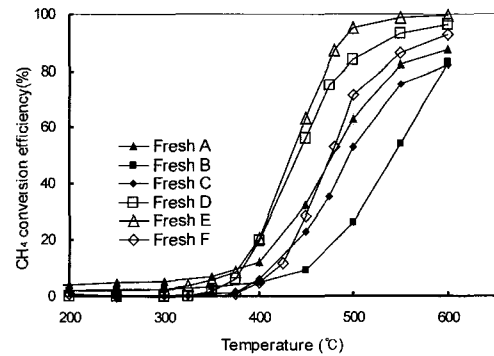


Fig. 2 The conversion efficiency of CH₄ on fresh catalysts

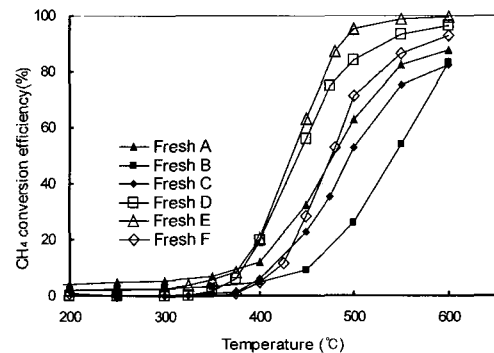


Fig. 3 The conversion efficiency of CH₄ on aged catalysts

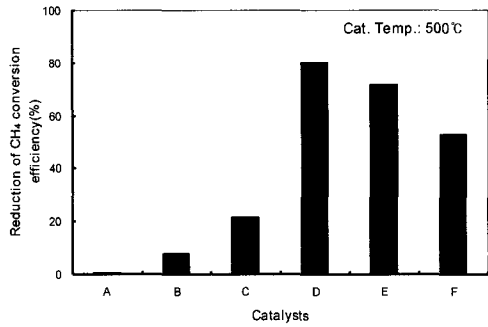


Fig. 4 Reduction of conversion efficiency of catalysts after lab-aging

함께 담지된 A와 B 촉매가 정화율 감소가 작게 나타났다. 이것은 Rh과 Pt가 Pd보다는 열적 열화에 강한 내구성을 갖기 때문이다.⁶⁾ 또한 이중층 와쉬코트를 채택함으로써 산화분위기의 열적 열화과정에서 Pd가 Rh와 결합하여 Pd(RhO₃)의 합금화에 따른 촉매 열화가 억제되었기 때문이다.⁷⁾ 촉매 열화전에 가장 우수한 메탄 정화율을 보인 Pd-only의 E 촉매는 동일한 귀금속 담지량을 갖는 C 촉매보다 낮은 정화율을 나타내고 있다. 이것은 Pd-only의 E 촉매는 열적 열화에 취약하기 때문이다. 또한 C 촉매와 귀금속 구성이 동일한 F 촉매는 가장 낮은 정화율을 보인다. 이것은 C 촉매는 이중층 와쉬코트를 채택함으로써 열적 열화에 의한 Rh와 Pd의 분리코팅 기법으로 귀금속간의 열화에 대한 상호작용이 억제되었기 때문이다. 즉, F 촉매는 고온 분위기에서 같은 층에 담지된 귀금속 Rh와 Pd가 부분적으로 합금화되면서 Pd의 활성사이트가 감소하여 정화율이 감소하는 것으로 추측된다. 열화된 산화촉매의 메탄에 대한 산화반응은 Rh-Pt/Pd의 tri-metal과 이중층 와쉬코팅 기법을 채택함으로써 촉매의 열적 열화에 대한 내구성이 향상되었음을 알 수 있다. 그 결과 온도변화에 따른 메탄 정화반응에 최적화된 귀금속 촉매의 구성비는 1-1/13(Rh-Pt/Pd)의 A 촉매이다. A와 B 촉매의 정화율을 비교하면 상층의 귀금속 Pt 담지량이 증가하고 Pd 담지량이 감소하여 정화능력이 저하한다는 것을 알 수 있었다.

산소흡장성이 우수하면 산화반응에 유리하기 때문에 Rh와 Pt를 포함한 상층 와쉬코트는 산소흡장성이 우수한 와쉬코트를 채택하고, 하층은 열적 열

화에 약한 Pd이 담지되므로 와쉬코트를 열적 안정성이 강한 와쉬코트의 채택이 필요 것도 알 수 있다.

3.2 공연비변화에 따른 촉매반응

기존의 연구에서 언급된 Pd계 촉매의 메탄에 대한 산화반응은 $\lambda=1.0$ 이상의 과잉공기영역에서 급격한 정화율의 감소를 보이는 특성을 나타내었다.³⁾

Fig. 5는 $\lambda=1.0\sim 1.6$ 사이의 과잉공기비 변화에 따른 메탄의 정화율을 나타내고 있다. A, B, E 촉매를 제외한 촉매는 $\lambda=1.1$ 이상의 과잉공기비 조건에서 $\lambda=1.0$ 보다 낮은 정화율을 보이고 있다. 그러나 E 촉매는 메탄 정화율이 과잉산소영역에서 급격한 정화율 감소를 보이는 기존 연구 결과와는 상이하게 $\lambda=1.1$ 에서만 정화율의 감소를 보였다. Pd-only의 E 촉매의 정화율 곡선 특성은 Pd의 산화상태에 기인하는 것으로 생각된다. 과잉 산소조건에서 산소는 PdO 상태보다 Pd결정에 더욱 강하게 결합하여 귀금속 Pd는 PdO₂ 상태를 갖는다.⁸⁾ PdO₂ 상태로 Pd의 표면에 형성된 산소막이 오히려 메탄의 흡착을 방해하여 초기 $\lambda=1.1$ 에서 메탄 정화율이 감소하는 것으로 생각된다. $\lambda=1.1$ 이후 Pd는 PdO₂ 상태에서 PdO 상태로 전환되고, 과잉 공급된 산소와 결합하여 메탄의 산화반응을 촉진함으로써 정화율이 다시 회복하고 있다. 이중층 와쉬코트, tri-metal의 A와 B 촉매는 전과잉공기비 영역에서 정화율 저하가 매우 적다. 이 결과로부터 A, B 촉매는 기존의 이론 공연비보다 희박한 과잉공기비 영역에서 급격한정화능력의 저하로 문제가 되었던 Pd-only 촉매의 문제점³⁾을 해결할 수 있는 린번 천연가스자동차용 산화촉매로서의 가능성을 보이고 있다.

Fig. 6은 fresh 촉매의 500°C에서 과잉공기비 $\lambda=1.0$ 과 $\lambda=1.1$ 에서 메탄 정화율 차이를 나타내고 있다. Rh-Pt/Pd의 이중층 와쉬코트 촉매인 A와 B 촉매는 과잉공기비 영역에서 정화율 감소가 다른 촉매에 비해서 작게 나타났다. 이것은 귀금속 Pd의 담지량이 다른 촉매들보다 많고, 500°C의 고온에서 귀금속 Pt도 Pd과 함께 메탄의 산화반응에 참여하기 때문이다.^{1,9)} 그리고 귀금속에 의한 영향과 더불어 이중층 와쉬코트의 특성과 귀금속 구성비에 의한 영향도 함께 작용하였을 것으로 생각된다. Rh/Pd의 C,

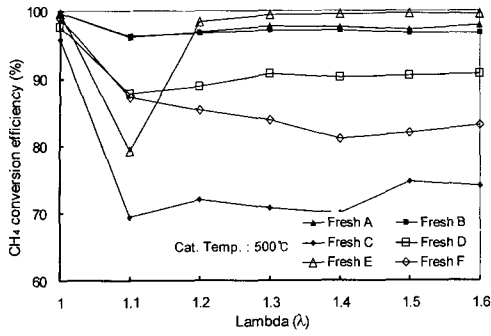


Fig. 5 The conversion efficiency of CH₄ with various λ

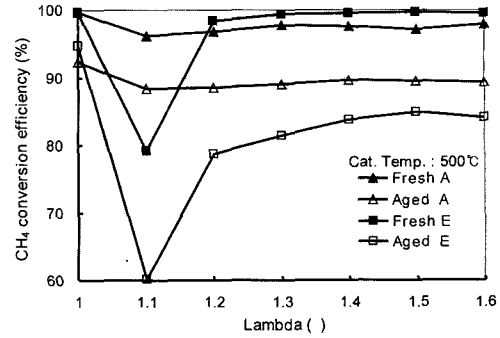


Fig. 7 The conversion efficiency of A and B catalysts with various λ

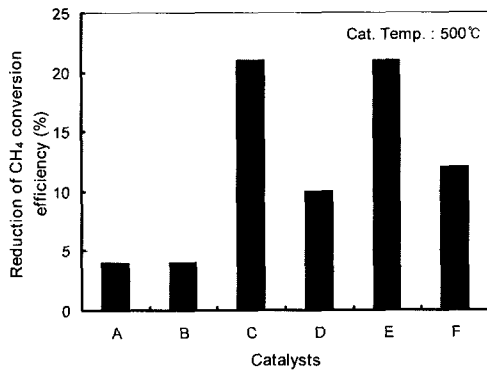


Fig. 6 Difference conversion efficiency of CH₄ between λ=1.0 and λ=1.1

D 촉매 그리고 단일층 와쉬코트의 E, F 촉매의 정화율 감소정도를 비교하여 보면 Pd의 담지량이 많은 D 촉매가 정화율 감소폭이 작다. 이것은 Pd의 담지량이 다른 촉매들에 비해 2배정도 되기 때문에 귀금속 Pd의 영향으로 정화율 감소가 작은 것으로 생각된다. C와 E, F 촉매는 다른 촉매와 비교하여 Pd 담지량이 각각 비슷하게 담지되어 있다. 귀금속 Pd 담지량이 비슷하지만 정화율 감소폭이 다르게 나타나는 것은 귀금속 담지가 다른 이유도 있지만, 와쉬코트의 차이가 큰 것으로 생각된다. 촉매 C는 이중층 와쉬코트를 채택한 다른 촉매와는 다르게 정화율 감소폭이 크게 나타났다. 이것은 하층에 담지된 Pd량이 다른 이중층와쉬코트 촉매들보다 적기 때문이다.

Fig. 7은 열화 촉매의 과잉공기비 변화에 따른 메탄의 정화율로 fresh상태에서 높은 정화율을 나타내고 있는 A, E 촉매를 비교한 것이다. A 촉매는 열화 후 과잉공기비영역에서의 정화능이 E 촉매 보다 높

다. 열화된 E 촉매의 과잉공기비에 대한 정화율은 열화전과 비교하여 전과잉공기비 영역에서 약 20% 씩 저하하고 있다. 또한 열화 후에는 열화전과는 반대로 A 촉매가 더 높은 정화율을 나타내고 있어 저온활성 실험결과와 동일하게 이중층 와쉬코트의 우수성을 보여주고 있다. 이것은 이중층 와쉬코트의 효과와 Pd의 담지량 증가, 상층에 담지된 Pt의 고온에서 메탄에 대해 산화반응 효과로 보인다.

린본 천연가스자동차용 산화촉매의 실현을 위해서는 과잉공기비 영역에서 메탄 정화에 유리한 귀금속 Pd와 함께 열적 내구성을 고려한 Rh-Pt의 이중층 와쉬코트를 채택한 촉매가 유리한 것으로 판단된다.

4. 결론

린본 천연가스자동차의 배출가스를 정화하기 위한 산화촉매의 정화특성에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 과잉공기상태에서 메탄의 산화반응에는 귀금속 Pd가 가장 크게 작용하였으며, 촉매 열화를 고려한 귀금속 구성비는 1-1/13(Rh-Pt/Pd)이 최적임을 알았다.

2) 촉매의 열적 열화에 대해서 Pd-only 촉매는 낮은 내구성을 나타내었으며, tri-metal의 이중층 와쉬코트 촉매가 와쉬코트의 이중층 구조에 의해서 귀금속간의 열화에 대한 상호반응의 저지로 열적 내구성이 향상되었다.

3) Pd-only 촉매가 λ=1 이상에서 메탄에 대한 정화율이 급격히 감소하는 다른 연구와 동일한 결과

를 보였으나, $\lambda=1.2$ 이상의 과잉공기비 영역에서는 오히려 tri-metal 이중층 와쉬코트 산화촉매와 함께 일정 온도에서 95% 이상의 높은 정화율을 나타내었다.

4) 촉매의 저온활성과 열적 내구성면에서 린번 천연가스자동차를 위한 산화촉매는 Rh-Pt/Pd(상층/하층)의 이중층 와쉬코트 촉매가 우수한 성능을 나타내어 실용 가능성을 확인하였다.

후 기

본 연구는 차세대 핵심환경기술개발사업에서 지원한 연구비로 수행한 결과이며, 관계자 여러분께 감사드립니다.

References

- 1) R. L. McCromick, A.W. Newlin, D. Mowery, "Rapid Deactivation of Lean-Burn Natural Gas Engine Exhaust Oxidation Catalysts," SAE 961976, 1996.
- 2) G. S. Son, "A Study a Aftertreatment System for Utra Low Emission Vehicles," Aju University, Ph.D. Thesis, pp.171-181, 1997.
- 3) B. C. Choi, P. S. Jung, "Improvement of Lambda-Window Range of the 3-Way Catalyst for Natural Gas Vehicles," Transc. of KSAE, Vol.8, No.1, pp. 92-100, 2000.
- 4) B. Andersson, N. Cruise, "Methane and Nitric Oxide Conversion Over Catalyst Dedicated for Natural Gas Vehicles," SAE 2000-01-2928, 2000.
- 5) B. C. Choi, G. S. Son, E. K. Kim, K. Y. Lee, "Effective Parameters on the Catalytic Reaction of NGV Catalytic Converter," SAE 960239, 1996.
- 6) W. B. Williamson, R. P. Richmond, J. G. Nunan, A. Bortun, H. J. Robota, "Palladium and Platinum/Rhodium Dual-Catalyst NLEV and Tier II a Close-Coupled Emission Solution," SAE 2001-01-0923, 2001.
- 7) G. Smedler, P. H. Nilsson, S. Lundgren, G. Wirmark, "Thermal Deactivation of a Three-Way catalyst : Changes of Structural and Performance Properties," SAE 900273, 1990.
- 8) R. Burch, P. K. Loader, F. J. Urbano, "Some Aspects Hydrocarbon Activation on Platinum Group Metal Combustion Catalysts," Catalysis today, 27, pp.243-248, 1996.
- 9) P. Pantu, G. R. Gavalas, "Methane Partial Oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ Catalysts," Applied Catalysis A: General 223, pp.253-260, 2002.