

## 정상 및 비정상 온도변화에 따른 린번 천연가스 자동차용 촉매의 정확성능

최 병 철<sup>1)</sup> · 정 우 남<sup>1)</sup> · 박 봉 애<sup>2)</sup> · 이 춘 희<sup>2)</sup> · 이 장 학<sup>3)</sup> · 윤 정 의<sup>4)</sup>

전남대학교 기계공학과<sup>1)</sup> · 전남대학교 대학원<sup>2)</sup> · 한국기계연구원<sup>3)</sup> · 삼척대학교 메카트로닉스공학부<sup>4)</sup>

### Conversion Efficiency of Catalysts for Lean-burn Natural Gas Vehicles with Steady and Unsteady State Temperature Change

Byung-Chul Choi<sup>1)</sup> · Woo-Nam Juhng<sup>1)</sup> · Fengai Piao<sup>2)</sup> · Choon-Hee Lee<sup>2)</sup> · Jang-Hee Lee<sup>3)</sup> · Jeong-Eui Yun<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Automobile Research Center, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

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

<sup>3)</sup>Engine R&D Group, KIMM 171 Jang-dong, Yuseong, Daejeon 305-343, Korea

<sup>4)</sup>Samcheok National University, Gangwon 245-711, Korea

(Received 11 October 2004 / Accepted 3 February 2005)

**Abstract** : In this study, we evaluated the CH<sub>4</sub> and CO conversion efficiencies over the oxidation catalysts for natural gas vehicle with lean-burn system. On the fresh catalyst, the conversion efficiency was increased when the loading of precious metal was increased. On the aged catalyst, the conversion efficiency was decreased as increasing the excess air ratio. We could confirm the measuring conversion efficiency of the unsteady state with the FTIR and that of steady state with the GC. The temperature increasing ratio of unsteady state is acceptable from 3°C/min. to 15°C/min. for the evaluation of catalyst conversion performance, which has within the 4% of the difference of conversion efficiency. We observed a physical behavior of the thermal aged catalyst's surface using TEM and BET device. It was found that the precious metal was grown to the micro-scopic size by thermal aging process.

**Key words** : Natural gas vehicle(천연가스자동차), Precious metal(귀금속), Unsteady state temperature(비정상상태 온도), LOT(Light-off temperature)

### 1. 서 론

청정 연료로서 천연가스를 사용하는 천연가스자동차 연구개발이 세계적으로 다양하게 진행되고 있다.<sup>1)</sup> 천연가스의 주성분인 메탄은 인체에는 무해한 것으로 배출가스 규제대상에서 제외되고 있지만, 지구 규모의 환경보존 차원에서 이산화탄소에 이어 비중이 큰 지구온난화물질로 알려져 있다. 또한 천

연가스를 연료로 하는 자동차의 배출가스에는 포름알데히드(HCHO), 나노입자, 들연변이 유발인자 등 인체에 해로운 물질을 소량 포함하고 있다.<sup>2)</sup> 다른 연료에 비해 비록 소량의 유해물질이 배출되지만 엔진 연소기술만으로는 배기 규제를 만족시키기 어려운 실정이다. 따라서 천연가스 자동차용 배기후처리 시스템의 개발은 필수적이다. 이론공연비에서 운전되는 천연가스자동차의 경우 삼원촉매를 사용할 수 있지만, 천연가스자동차의 엔진의 열부하나 연비문제로 점차 린번 엔진을 개발하는 경향으로

\*To whom correspondence should be addressed.  
bcchoi@chonnam.ac.kr

기술이 변천되어 가고 있다. 린번 천연가스엔진의 경우 분자구조상 안정적인 CH<sub>4</sub>가 환원제로 사용되기 때문에 기존 삼원촉매를 사용하면 효율이 떨어질 수밖에 없다. 따라서 새로운 산화촉매의 개발이 필요하다. 팔라듐(Pd)은 메탄에 대한 우수한 반응성을 보이는 귀금속 중의 하나이다.<sup>3,5)</sup> 그러나 Pd은 메탄 정화에서 열적내구성이 취약하고, 공연비 원도우가 좁은 면이 있다. 이것을 극복하기 위해서 공연비 원도우 확장에 관한 연구가 진행되었다.<sup>4,6)</sup> 메탄의 산화반응에는 Pd을 하층에 코팅한 이중층 위시코트 촉매가 열적 내구성면에서 우수한 정화성능을 나타내었다.<sup>4)</sup> 일반적인 린번 천연가스 자동차는 과잉공기비(excess air ratio) 1.35~1.6사이의 영역에서 운전된다.<sup>5)</sup> 이론공연비에서 운전되는 천연가스 자동차용 삼원촉매에 대한 연구개발은 이미 어느 정도 진행되었으나, 린번 천연가스 자동차용 촉매는 연구개발의 미비와 함께 아직 보편화, 상용화가 되지 않은 상태이다.

본 연구는 린번 천연가스 자동차용 산화촉매의 정화성능과 열화에 대한 내구성능 향상을 위해 수행되었다. 촉매귀금속의 구성과 위시코팅 기법에 따른 정화성능평가와 함께 평가방법의 개선이 시도되었다. 평가방법의 개선으로 촉매온도 정상 및 비정상상태에서 온도변화에 따른 정화성능을 비교 평가하였다. 촉매의 성능평가는 온도와 공연비의 변화에 따른 정화성능으로 평가하였다. 또한 촉매의 열적 열화에 대한 내구성능평가와 열화특성에 대해서도 연구하였다.

## 2. 실험장치 및 실험방법

### 2.1 천연가스자동차용 촉매

Table 1에 본 실험을 위하여 설계한 촉매의 사양을 나타내었다. 촉매 귀금속(Precious metal, PM)은 일반적으로 사용되고 있는 백금(Platinum, Pt), 팔라듐(Palladium, Pd) 그리고 로듐(Rhodium, Rh)을 동시에 담지하는 tri-metal을 중심으로 구성되었다. 메탄의 산화반응에 유리한 것으로 알려진 팔라듐의 담지량을 중심으로 열적 내구성과 촉매 활성이 우수한 백금과 로듐을 이중층 위시코트에 함께 담지하였다.<sup>3,4)</sup> Pd-Pt-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 촉매로서 귀금속 담지

Table 1 Specification of catalysts

| Cat. | Upper          |      | Bottom | Washcoat     |
|------|----------------|------|--------|--------------|
|      | Rh*            | Pt*  | Pd*    |              |
| A    | 0.71           | 0.71 | 10     | Double Layer |
| B    | 1              | 1    | 14     | Double Layer |
| C    | 1.57           | 1.57 | 22     | Double Layer |
| D    | 1.07           | 3.2  | 11.73  | Double Layer |
| E    | Pd - only (16) |      |        | Singer Layer |

Substrate density: 400cell/in<sup>2</sup>  
\* : PM weight ratio to Rh of B catalyst

는 상층 위시코트에 Pt과 Rh을 담지하였고, 하층 위시코트에 Pd을 담지하였다.<sup>4)</sup> 촉매의 열화는 실험실 규모의 사이클에 의하여 4cycle(1cycle = 40,000km의 실차주행)을 수행하였다.<sup>3)</sup>

### 2.2 실험장치

촉매의 정화성능 평가는 린번 천연가스 자동차의 배출가스를 모사한 모델가스 반응실험 장치를 이용하였다.<sup>4,6)</sup> 반응가스의 성분분석을 위해서 FTIR (Fourier Transform Infrared, MIDAC I2004)와 FID (Flame Ionization Detector)가 장착된 GC(Gas Chromatography, HP-6890)를 이용하였다. 실험장치의 구성은 Fig. 1과 같다. 반응가스의 연속측정이 가능한 FTIR은 path length가 4m인 마이크로셀을 사용하였고, 온도조건 정상상태의 실험에서 메탄의 분석은 TCP 고정상 컬럼을 사용하였다.

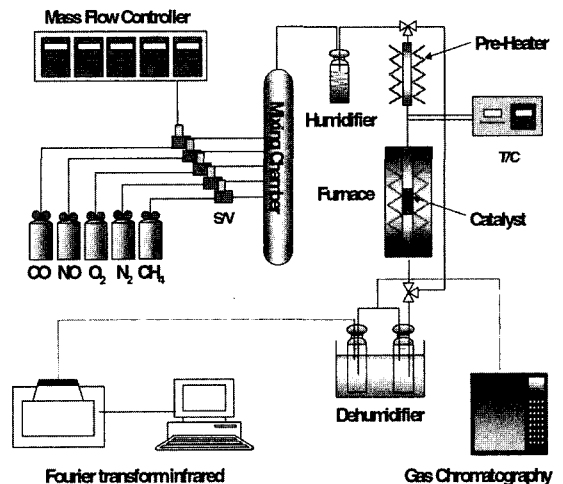


Fig. 1 Schematic diagram of model gas experiment set

### 2.3 실험방법

#### 2.3.1 정상 및 비정상 온도변화에 대한 촉매반응

정상상태 온도변화에 따른 반응가스의 성분분석은 GC와 FTIR를 동시에 사용하였다. 예열부에서 150°C로 가열된 모델가스는 반응로에서 10°C/min.의 승온과정을 거친 후 일정 온도에서 정상상태를 유지하였다.<sup>4,6)</sup> 촉매온도는 200°C부터 600°C범위에서 25°C 또는 50°C간격으로 설정하였다. 촉매의 정확율은 각 온도조건에서 5분간의 안정상태를 유지한 후 GC로 10분 동안에 3회 측정하여 1%이내의 재현성을 확보하였다.

비정상상태 온도변화에 대한 촉매반응에서는 반응가스의 연속측정이 가능한 FTIR를 이용하여 3°C/min., 5°C/min., 8°C/min., 10°C/min., 15°C/min. 및 20°C/min. 등 각각의 온도상승률로 온도변화에 따른 반응실험을 수행하였다.

#### 2.3.2 온도변화에 따른 촉매반응

FTIR를 이용하여 촉매온도 비정상상태에서 온도변화에 따른 촉매반응실험을 하였다. 초기온도 상온에서 600°C까지 10°C/min.의 연속적인 승온과정에서 촉매의 정확율을 측정하였다. FTIR에 의한 가스성분분석 데이터는 16초(2.6°C)간격으로 수록되었다.

본 연구에서 메탄의 정확율은 식 (1)을 이용하여 계산하였다. 식 (1)에서  $[CH_4]_{inlet}$ 는 메탄의 입구농도이고,  $[CH_4]_{outlet}$ 는 촉매를 경과한 출구의 농도이다.

$$CH_4\text{conversion} (\%) = \frac{[CH_4]_{inlet} - [CH_4]_{outlet}}{[CH_4]_{inlet}} \quad (1)$$

#### 2.3.3 공연비 변화에 대한 촉매반응

린번 엔진 운전조건 변화에 대한 촉매의 정확성을 평가하기 위하여, 아래 식 (2)과 같은  $\lambda$ 를 도입하였다.<sup>7)</sup> 실험에 사용된 공연비( $\lambda$ )는 모델가스 구성에서 이론 화학량론을 기준으로 표준대기압하의 잔존 산소( $O_2$ )량에 대한 산화와 환원반응에 필요한 산소( $O_2$ )량의 비로 나타내었다.

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

공연비( $\lambda$ ) 변화는 산소유량의 변화에 의하여 1.0~1.6으로 하였다.

#### 2.3.4 촉매표면의 물리적 거동

열화 된 촉매 귀금속 입자의 변화에 대한 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscope), 촉매의 비표면적(BET)분석을 통해 촉매표면 귀금속 입자의 물리적 거동에 대해 고찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 정상 및 비정상상태의 온도변화 따른 촉매의 정확율 비교

선행연구<sup>4)</sup>에서와 같이 GC에 의한 촉매의 정확율 측정에서는 일정온도 간격으로 유지되는 정상상태의 온도조건이 필요하다. GC에 의한 촉매의 활성평가 실험에는 많은 시간과 비용이 소요되며, 반응에 참가하는 공존성분의 변화나 새로운 성분의 생성현상을 파악하기 어렵다. GC분석기를 사용한 이와 같은 단점을 보완하기 위하여, 반응가스의 연속측정이 가능한 FTIR을 이용하여 촉매온도를 일정한 승온으로 증가시키는 비정상상태에서 온도변화에 따른 촉매의 정확성능을 평가하였다.

Fig. 2는 fresh 촉매 C의 정상온도변화에 따른 메탄의 정확율과 비정상상태 각 온도상승률의 온도변화에 따른 메탄의 정확율을 나타내고 있다. SS-GC로 나타낸 곡선은 정상상태 온도조건에서 GC로 측정된 정확율이고, SS-FTIR로 나타낸 곡선은 동일한 정상상태조건에서 FTIR로 동시에 측정된 정확율이다. USS-온도상승률로 나타낸 곡선은 비정상상태 온도조건에서 FTIR로 측정된 정확율이다.

정상상태 온도조건에서 GC로 측정된 메탄의 정확율은 FTIR로 측정된 결과에 비해 LOT가 최대 8°C 정도 낮고, 최고 9.3%(325°C에서)의 정확율 차이를 보였다. 이러한 결과는 GC와 FTIR의 샘플링 방식과 측정방식의 차이에서 발생하는데, 소량의 반응가스를 샘플링하는 GC와는 달리 FTIR은 반응가스의 전부를 측정셀에 유입시키기 때문이다. FTIR 측정셀에 유입된 가스는 셀의 소기체적 때문에 일정시간 머물게 되고 이전에 유입된 가스와 희석되기 때문에 당시의 농도가 달라질 수 있다. FTIR 측정셀에서 반응가스가 소기되는데 지연되는 시간과 희석되는 정도를 계산하여 보정하면 GC와의 차이는 거의 없는 것으로 판단할 수 있다.

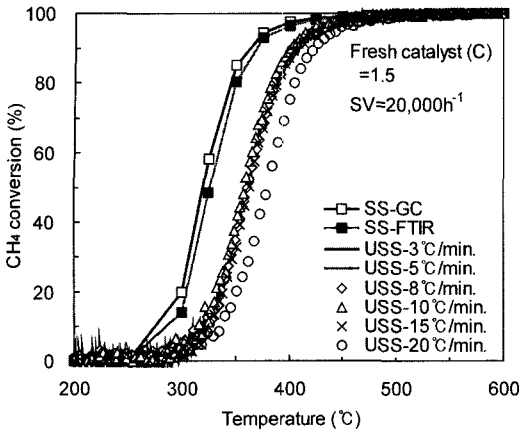


Fig. 2 Conversion efficiency of fresh catalyst C with steady and unsteady state temperature change

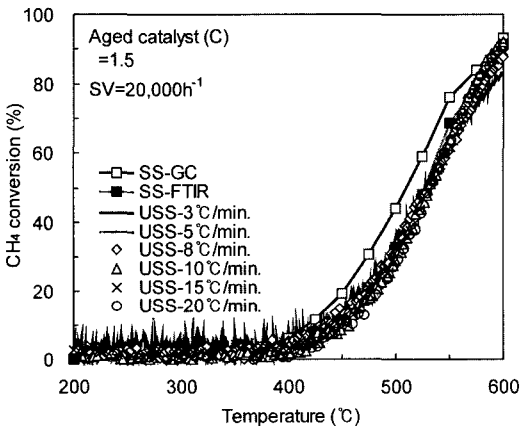


Fig. 3 Conversion efficiency of aged catalyst C with steady and unsteady state temperature change

정상상태 촉매온도 조건에서 GC로 측정된 메탄의 정화율은 FTIR에 의한 비정상상태 온도상승률로 측정된 결과에 비해 LOT가 최대 53°C, 최소 40°C 정도 낮고, 최고 65%(325°C에서), 최소 45% 정도의 정화율 차이를 보였다. 이러한 결과는 정상 및 비정상상태 온도변화에 따른 촉매의 메탄에 대한 반응속도 차이 때문에 발생된다. 온도상승률의 증가에 따라 정화율이 점차 감소할 것으로 예상되었지만, 온도상승률 20°C/min.을 제외한 3°C-15°C/min. 온도상승률에서는 정화율이 큰 차이가 없다. 온도상승률 3°C/min.부터 15°C/min.에 대응하는 메탄에 대한 정화율에서 최고 4%의 적은 차이를 보였다. 이상의

결과로부터 촉매의 정화성능을 평가할 수 있는 온도상승률의 최고 값은 15°C/min.이다.

온도변화에 따른 촉매의 메탄에 대한 정상 및 비정상상태 정화율 차이는 비교적 큰 것으로 생각할 수 있다. 그러나 GC에 의해 정상상태 온도변화에 따른 정화율을 우선 측정하여 이것을 기준으로 FTIR에 의한 비정상상태 온도변화에 따른 정화율을 비교, 보정하면 비정상상태 온도변화에 따른 정화율도 사용가능할 것이다. 실제 자동차에서는 정상상태의 온도가 발생할 수 없어 이런 비정상상태 온도변화에 따른 정화율도 충분한 의미를 부여할 수 있다. 비정상상태의 10°C/min. 온도상승률에 따른 데이터 측정 시 요구되는 시간은 60분 내외로 정상상태 온도변화에서 요구되는 시간에 비해 80% 정도 절약할 수 있다.

그래서 본 연구에서는 주로 FTIR에 의한 비정상상태 10°C/min. 온도상승률에 따라 반응가스의 농도를 측정하고 GC로 측정된 값과 비교, 검증하였다.

Fig. 3은 열화된 촉매 C의 정상온도변화에 따른 정화율과 비정상상태 각 온도상승률의 온도변화에 따른 메탄의 정화율을 나타내고 있다. 정상 및 비정상상태와 온도상승률에 대한 표시는 Fig. 2와 같다. 정상상태 GC로 측정된 정화율과 FTIR로 동시에 측정된 LOT는 최고 13°C 낮고, 정화율은 500°C에서 최고 11.9%의 정화율 차이를 보였다. 비정상상태 각 온도상승률에 따른 정화율 분석결과 5°C/min.의 온도상승률이 촉매온도 정상상태에서 FTIR로 측정된 결과와 잘 일치하였고, 나머지 온도상승률에 따른 결과도 거의 유사하게 나타났다. 비정상상태 온도상승률 3°C/min.부터 20°C/min.에 해당하는 정화율 곡선은 한곳에 집중되는 형식으로 최고 5%의 정화율 차이를 보였다. 열화된 촉매의 비정상상태 온도상승률에 따른 정화율은 Fig. 2의 fresh 촉매의 정상 및 비정상의 정화율 차이에 비해 적고, 또한 온도상승률의 영향을 적게 받는 것으로 나타났다. 이것은 이 실험조건에서 열화촉매의 경우 촉매 표면에서의 산화활성도가 저하하여 발생하는 현상으로 추측한다.

### 3.2 촉매의 열특성

천연가스 자동차의 배기 중 탄화수소계열의 주성분인 메탄(CH<sub>4</sub>)을 모델가스로 모사하여 산화촉매의 활성과 열화에 대한 정화성을 평가하였다. 모델가스는 린번 천연가스 엔진의 과잉 공기비를 고려하여 λ=1.6을 기준으로 하였다.

Fig. 4는 비정상상태의 온도변화에 따른 fresh 촉매에서 메탄의 정화율을 나타내고 있다. 촉매 C는 300°C 부근에서 활성을 개시하여 LOT50가 360°C로 가장 높은 정화성을 나타내고 있다. 촉매 C는 촉매 A, B와 동일한 tri-metal의 담지비를 갖는 것으로 다른 촉매보다 귀금속이 가장 많이 담지되었고, 귀금속 Pd의 담지량이 가장 높다. 귀금속 Pd만을 담지한 촉매 E는 LOT50가 377°C를 나타내어 촉매 C 다음으로 높은 정화성을 나타내었고, 전체 귀금속 담지량과 Pd의 담지량이 가장 적은 촉매 A는 가장 낮은 정화율을 나타내었다. 또한 전체 귀금속 담지량이 촉매 B와 동일하고 Pt가 가장 많이 담지된 촉매 D는 촉매 B보다 낮은 정화율을 나타내고 있다. 이 결과는 fresh 촉매의 메탄에 대한 정화율은 Pd의 담지량과 비례하는 것으로 나타났다.

귀금속 Pd은 메탄에 대해서 산화반응이 Pt보다 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 위의 결과는 반응가스 중의 산화제와 환원제의 화학량론(stoichiometry)에 민감하여 공연비 윈도우(λ window)가 Pt보다 Pd가 더 좁은 것으로 알려진 것과 일치하지 않고 있다.<sup>5,8)</sup> 이것은 이론 공연비로 운전되는 엔진에서의 결과와는 달리 상당히 높은 λ=1.6의 과잉공기 영역에서의 결과이기 때문으로 판단된다. 이 현상은 다음의 공연비 변화에서 논한다.

Fig. 5는 실험실 열화모드에 의해서 열적 화학적으로 열화된 촉매의 메탄에 대한 정화율을 나타내고 있다. 열화촉매 C와 D는 400°C부근에서 활성을 시작하여 LOT<sub>50</sub>이 대략 520°C로서 가장 높은 정화율을 나타내고 있다. 이것은 fresh 촉매보다 160°C 정도 높은 LOT<sub>50</sub>으로서 상당한 열화가 진행되었음을 알 수 있다. 단일층 위시코트 Pd only의 촉매 E는 열화 후에 가장 낮은 정화율을 보이고 있다. fresh 상태에서 높은 정화율을 나타내었던 단일층 위시코트 Pd only E 촉매가 열화 후에 가장 낮은 정화율

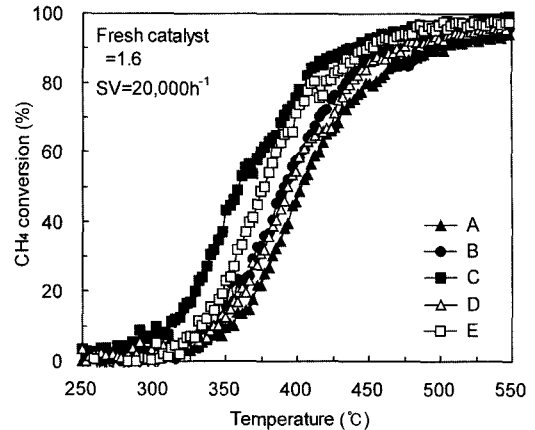


Fig. 4 CH<sub>4</sub> conversion efficiency of fresh catalysts

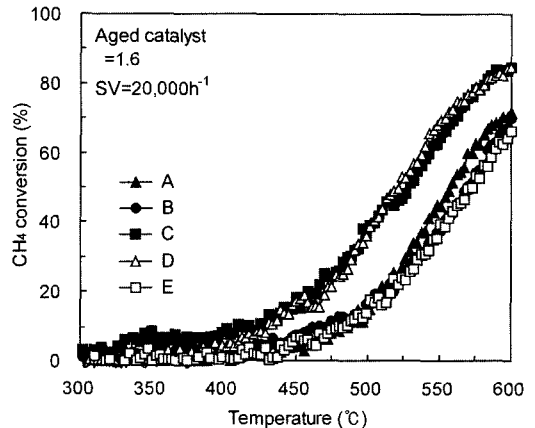


Fig. 5 CH<sub>4</sub> conversion efficiency of aged catalysts

을 나타내고 있는데, 이것으로 Pd이 열적열화에 취약하다는 것을 확인할 수 있다.<sup>3,4)</sup> 그리고 이중층 위시코트의 tri-metal 촉매에서 Pt이 열적 열화에 대한 내구성 향상에 큰 영향을 미친 것을 알 수 있다.<sup>9)</sup> 따라서 tri-metal과 이중층 위시코팅법을 산화촉매에 적용함으로써 열적 내구성, 과잉공기 영역에서 메탄의 정화성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

### 3.3 공연비 변화에 따른 메탄의 정화특성

실제 린번 천연가스엔진은 과잉공기비 영역에서 운전되기 때문에 이론공연비 이후 희박공연비 변화에 따른 메탄의 정화성을 평가하였다.

Fig. 6은 메탄에 대한 촉매활성이 활발한 510°C에서 fresh 촉매의 공연비 변화에 따른 메탄의 정화율

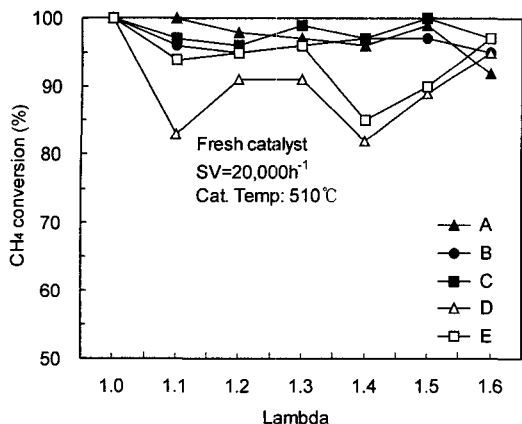


Fig. 6 Conversion efficiencies over fresh catalysts with various  $\lambda$

을 나타내고 있다. 귀금속구성비가 Rh/Pt/Pd=1/1/14인 촉매 A, B 그리고 C는 과잉 공기비 전 영역에서 90% 이상의 우수한 정화율을 나타내어 과잉 공기비 변화에 대한 안정적인 성능을 나타내고 있다.

촉매 D와 E는 과잉 공기비 일부 구간에서 정화율의 큰 변화와 함께 낮은 성능을 나타내었다. Pd only의 촉매 E는  $\lambda=1.3$  이상에서 15% 정도의 정화율 감소가 있다가 다시 증가하는 등 과잉 산소영역에서 Pt보다 좁은 윈도우를 갖는 Pd의 반응특성을 나타내고 있다. 또한 산화반응과 열적 안정성이 우수한 것으로 Pt가 가장 많이 담지된 촉매 D는 과잉 공기비에 대해서 큰 변화를 보이며 가장 낮은 정화율을 나타내었다. 이것은 귀금속 특히 Pt 표면에서 NO의 해리와 과잉 산소에 의해서 메탄의 산화반응이 저해된 것으로 판단된다.<sup>10,11)</sup> 이와 같은 결과는 정화율이 크게 감소하는 특정 과잉 공기비에서 온도변화에 따른 촉매반응 결과를 나타낸 Fig. 7과 Fig. 8로부터 이해될 수 있다.

$\lambda=1.4$ 의 공기과잉 조건에서 촉매의 산화반응에 대한 활성은 전체 귀금속담지량이 동일한 Fig. 7의 fresh 촉매 B보다 Fig. 8의 fresh 촉매 D가 높은 온도에서 나타나고 있다. 촉매 B와 D의 활성차이에 의한 메탄과 일산화탄소의 산화반응의 결과는 CO<sub>2</sub> 생성 차이와 일치하고 있다. Fig. 6의  $\lambda=1.1$ 과 1.4에서 낮은 메탄의 정화율을 보이는 촉매 D의 경우, 촉매반응 후의 반응가스 중 NO는 약 220°C에서 급격히 감소하여 촉매 B보다 높은 감소율을 나타내고 있다.

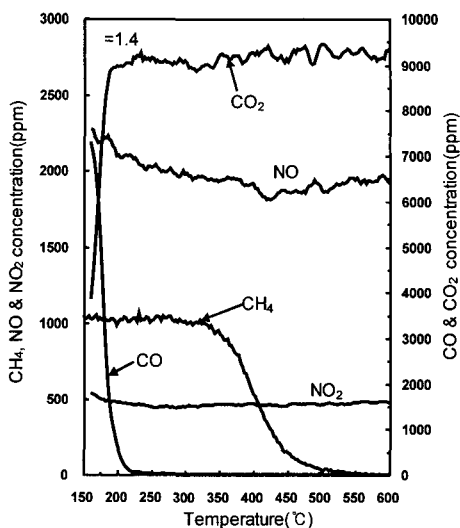


Fig. 7 FTIR measurement result of the catalytic reaction over fresh catalyst B at  $\lambda=1.4$

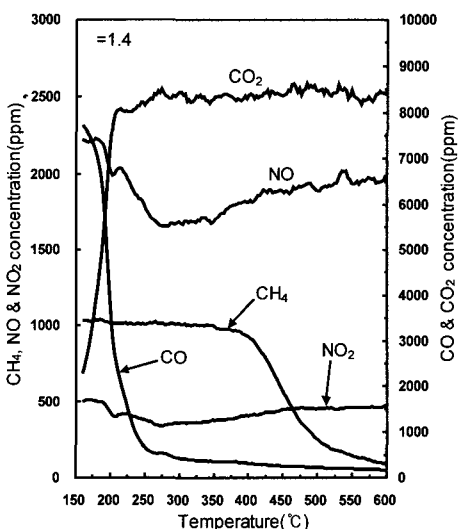


Fig. 8 FTIR measurement result of the catalytic reaction over fresh catalyst D at  $\lambda=1.4$

이것은 특정 과잉산소 조건의 산화촉매의 귀금속 Pt에서 NO의 해리에 의한 N<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O로의 전환을 나타내는 것으로, 삼원촉매에서의 NO+CO에 의한 결과와는 다른 것이다.

Fig. 9는 모든 열화촉매의 공연비 변화에 따른 CH<sub>4</sub>의 정화율을 나타낸다.  $\lambda=1.0$ 의 전 촉매에서 90%이상의 정화율을 나타내고 있으나,  $\lambda=1.6$ 에서는 최고 약 50%의 정화율을 나타내어 공연비가 희

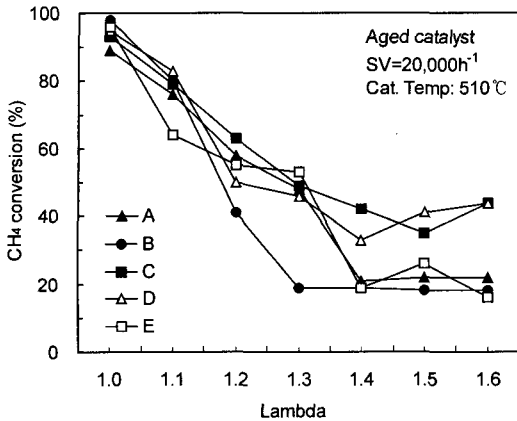


Fig. 9 Conversion efficiencies of aged catalyst with various  $\lambda$

박해질수록 정화율이 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 열화촉매 C와 D가 다른 촉매에 비해서 조금 높은 정화성능을 보이고 있다. 이것은 열화촉매 C가 다른 촉매에 비해 Pd 담지량이 가장 높고, 귀금속 구성비가 1-3/11 (Rh-Pt/Pd)인 열화된 촉매 D에서는 510°C의 고온에서 귀금속 Pt가 Pd와 함께 메탄의 산화반응에 참여하였기 때문이다.<sup>4,12)</sup> 특히 fresh 촉매에서 가장 낮은 정화율을 보였던 열화촉매 D는 귀금속 Pd보다 열적 내구성이 우수한 Pt의 영향으로 다른 촉매보다 높은 정화율을 나타내었다.

촉매열화는 귀금속의 응집(agglomeration)과 소결(sintering)로 진행된다. 이러한 열화과정은 귀금속과 접하고 있는 금속산화물(metal oxides)과의 상호반응의 감소로 산소 흡장성을 감소시켜 과잉산소 조건에서 산화반응을 감소시키는 것으로 판단된다.

### 3.4 산화촉매의 물리적특성

촉매의 열적 열화에 따른 촉매 표면에서의 열화특성을 파악하기 위하여 BET와 TEM 분석을 통해 촉매 표면과 귀금속 입자의 거동을 관찰하였다.

Fig. 10은 촉매의 BET 비표면적 측정 결과를 나타내고 있다. Fresh 촉매의 BET 비표면적의 순위는 정화율의 순위와 반드시 일치하지는 않았다. 동일한 귀금속 담지비를 갖는 fresh 촉매들의 비표면적은 귀금속의 전체 담지량에 반비례하였고, 하층 위시코트보다 더 큰 미세기공의 조직을 갖는 상층 위시코트에 Pt의 담지량이 가장 많은 촉매 D는 큰 비표면적을 나타내었다. 따라서 fresh 상태에서 촉매

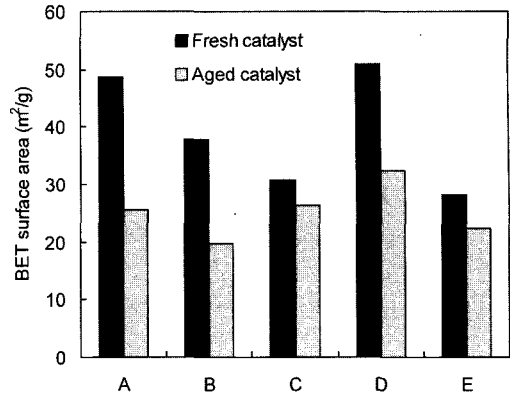


Fig. 10 BET surface areas of fresh and aged catalysts

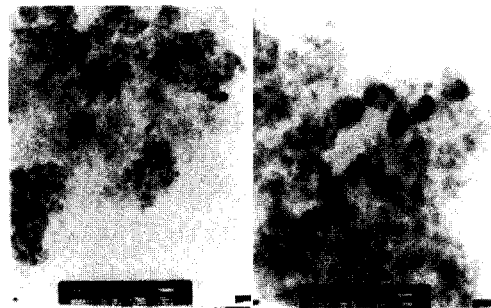


Fig. 11 TEM micrographs of the fresh and aged C catalyst

정화성능은 비표면적에 크게 의존하지 않고, 촉매 귀금속의 활성도와 활성점의 수에 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다.

열화 촉매의 경우, 비표면적은 정화율과 밀접한 관계를 보이고 있다. 촉매의 열화는 금속입자의 응집과 소결을 통한 전이(migration)에 의해서 미세기공이 파괴되어 비표면적이 감소하는 것으로 알려져 있다. 따라서 열화촉매의 경우 귀금속의 열적 내구성과 분산도의 상호관계에 따른 BET 비표면적이 촉매 정화율에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

촉매의 열적 열화에 따른 귀금속 입자의 거동을 Fig. 11의 TEM 분석을 통해서 파악하였다. 촉매의 열화는 귀금속 입자의 응집과 소결을 통해서 진행되고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 11은 촉매 C의 열화 전후의 입자크기를 보여주고 있다. 이중층 위시코트 tri-metal 촉매의 열적 열화에 의한 귀금속 미세입자크기는 열화 전 10nm에서 열화 후 40~50nm 정도로 성장하였다. 단일층 위시코트에 Pd만이 담지된 촉매 E의 귀금속 입자크기는 70nm 좌우로 열화촉매

중에서 가장 크게 성장하여 열적 열화에 대해 가장 취약하였다.<sup>3)</sup>

이러한 귀금속 입자의 응집과 소결은 미세기공의 파괴로 인한 비표면적의 감소와 촉매 표면에서 귀금속 분산도를 감소시켜 정화율 감소의 원인이 된다.

#### 4. 결론

정상 및 비정상 온도변화에 따른 린번 천연가스 자동차용 촉매의 정화성능에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) FTIR을 사용하여 비정상상태 온도상승률에 따른 촉매의 정화율을 비교한 결과, 비정상상태 온도상승률은 3°C/min.~15°C/min.에서 그 차이가 4%이내로 촉매정화성능평가에 사용가능함을 알았다.
- 2) 동일 비율로 귀금속이 코팅된 fresh 상태의 촉매는 귀금속 담지량이 증가할수록 정화율이 증가한다. 특히 C촉매가 LOT5 370°C로 가장 우수한 정화성능을 나타냈다.
- 3) 공연비 변화에 따른 열화촉매의 정화성능분석결과  $\lambda=1.0$ 의 전 촉매에서 90% 이상의 정화율을 나타내었으나,  $\lambda=1.6$ 에서는 최고 약 50%의 정화율을 나타내어 공연비가 희박해질수록 정화율이 감소함을 알았다.
- 4) 촉매표면의 물리적 거동에 대한 분석결과 귀금속 로딩량 증가만으로는 열화 후 촉매의 높은 정화성능 유지가 이루어지지 않았다.
- 5) 이중층 위시코트 tri-metal 촉매의 열적 열화에 의한 귀금속 입자크기는 열화 전 10nm에서 열화 후 40~50nm 정도로 성장하는 반면, 단일층 위시코트에 Pd만이 담지된 촉매의 입자크기는 70nm로 크게 성장하여 열적 열화에 취약함을 보였다.

#### 후 기

본 연구는 에너지자원 기술개발사업에서 지원한 연구비로 수행한 결과입니다. 관계자 여러분께 감사드립니다.

#### References

1) B. Dhaliwal and D. Checkel, "Tailpipe Emi-

ssions Comparison Between Propane and Natural Gas Forklifts," SAE 2000-01-1865, 2000.

2) A. Ayala, M. E.Gebel and R. A. Okamoto, "Oxidation Catalyst Effect on CNG Transit Bus Emissions," SAE 2003-01-1990, 2003.

3) G. S. Son, "A Study of Aftertreatment System for Ultra Low Emission Vehicles," Ph D. Thesis at Ajou University, p.181, 1997.

4) B. C Choi and S. S Yoon, "Conversion and Aging Characteristics of Oxidation Catalyst for Natural Gas Vehicle with Lean-burn System," Transactions of KSAE, Vol.11, No.2, pp.134-139, 2003.

5) R. L. McCromick, A.W. Newlin and D. Mowery, "Rapid Deactivation of Lean-Burn Natural Gas Engine Exhaust Oxidation Catalysts," SAE 961976, 1996.

6) B. C Choi and P. S Jeong, "Improvement of Lambda-window Range of the Three-way Catalyst for Natural Gas Vehicle," Transactions of KSAE, Vol.8, No.1, pp.92-100, 2000.

7) B. Andersson and N. Cruise, "Methane and Nitric Oxide Conversion Over a Catalyst Dedicated for Natural Gas Vehicles," SAE 2000-01-2928, 2000.

8) B. C. Choi, G. S. Son, E. K. Kim and K. Y. Lee, "Effective Parameters on the Catalytic Reaction of NGV Catalytic Converter," SAE 960239, 1996.

9) W. B. Williamson, R. P. Richmond, J. G. Nunan, A. Bortun and H. J. Robota, "Palladium and Platinum/Rhodium Dual-Catalyst NLEV and Tier II a Close-Coupled Emission Solution," SAE 2001-01-0923, 2001.

10) F. B Noronha, M. A. S. Baldanza and M. Schmal "CO and NO Adsorption on Alumina-Pd-Mo Catalysts: Effect of the Precursor Salts," J. of Cat. 188, pp.270-280, 1999.

11) R. Burch, P. K. Loader, F. J. Urbano, "Some aspects of Hydrocarbon Activation on Platinum Group Metal Combustion Catalysts," Cat. Today 27, pp.243-248, 1996.

12) P. Pantu, G. R. Gavalas, "Methane Partial Oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," App. Cat. A: General 223, pp.253-260, 2002.