

린번 천연가스자동차용 NO_x 흡장촉매의 열화특성

최 병 철^{*1)} · 이 춘 희²⁾

전남대학교 기계시스템공학부¹⁾ · NGVI(주) 기술연구소²⁾

Aging Characteristics of NO_x Storage and Reduction Catalyst for Lean-burn Natural Gas Vehicles

Byungchul Choi^{*1)} · Choonhee Lee²⁾

¹⁾School of Mechanical Systems Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

²⁾NGVI, 300-14 Changchon-ri, Namsan-myeon, Chuncheon-si, Gangwon 200-911, Korea

(Received 17 October 2006 / Accepted 29 December 2006)

Abstract : This study investigates the aging characteristics of NO_x storage and reduction(NSR) catalyst on the emission conditions of lean burn natural gas vehicles. We designed various NSR catalysts using by the double-layer washcoat technology to increase of a surface area and a thermal durability performance of the catalysts. The experiments were conducted with 3 kinds of the NSR catalysts, which were manufactured using by a honeycomb cordierite substrate. It was found that Ba is weak in the thermal aging because it has lower melting temperature than that of precious metals (PMs). The suitable loading amount of Ba in this study should be about 42 g/L from the results of the NO_x adsorption and the NO_x reduction efficiency. The major reason in deactivation of the NSR catalyst is the decrease of the adsorption site owing to the agglomeration and sintering of Ba rather than PM aging by hydrothermal aging. It was confirmed by results of BET, SEM and TEM.

Key words : Natural gas vehicle(천연가스자동차), NO_x storage and reduction catalyst(NO_x 흡장촉매), Ba(바륨), Aging(열화)

1. 서 론

천연가스 자동차는 석유대체연료 자동차와 저공해 자동차로서 자리 잡아가고 있다. 그러나 현재 이론공연비에서 운전되는 천연가스 자동차의 엔진은 높은 열부하로 내구성에 문제가 될 수도 있고, 오토 타입의 연소방식으로 디젤엔진과 비교하여 열효율이 낮아 보다 높은 연비향상을 위한 노력이 필요하다. 이러한 문제점은, 희박연소를 채택하여 엔진의 열부하와 연비문제를 동시에 달성하려는 노력을 하고 있다. 삼원촉매를 장착한 이론공연비 운전 엔진

은 고효율의 배출가스 정화효율을 달성할 수 있지만, 희박연소를 채택하는 엔진의 경우 또 다른 문제점으로 NO_x의 배출가스 문제가 대두되고 있다. 희박운전조건의 엔진에서 배출농도는 이론공연비에 비해 낮지만, 이론공연비의 경우 TWC에서 대부분 정화된다. 그러나, 희박운전조건의 경우에는 현재 TWC의 정화율에 버금가는 촉매가 없다. 최근에 가솔린자동차용 흡장형촉매가 NO_x 정화 촉매로서 개발되어 일부 실용단계에 있다.¹⁾ 과거 본연구와 관련하여 천연가스 자동차용 흡장형촉매에 관한 일련의 연구를 수행해 왔다.²⁻⁴⁾ 그 결과 fresh 촉매의 경우 NO₂의 주요 흡장물질인 Ba의 담지량의 증가에 따라

*Corresponding author, E-mail: bcchoi@chonnam.ac.kr

서 흡장능력 및 환원효율이 증가하며, 이 때 귀금속 촉매의 구성 Pt/Pt/Rh=7:7:1이 가장 우수하였고, Ba의 적정 담지량은 약 43 g/L 이었다.⁴⁾

Ba는 NOx 흡장촉매에서 NOx 흡장을 위한 주요한 촉매 구성물질로서 Mg, Ca, Sr 등과 함께 중요한 알카리 토금속(alkaline earth metal) 계열의 금속이다. Ba는 반응성이 매우 커서 순수한 금속보다는 황산염(BaSO₄)이나 탄산염(BaCO₃)의 형태로 산출되며, 바륨이온(Ba²⁺)의 형태는 생체에 강한 독성을 가진다. 그러나, 자동차용 촉매로 사용 시 BaO는 배기 중의 이산화탄소 등과 반응하여 BaCO₃ 형태로 존재하여 인체에 미치는 영향은 거의 없다.⁵⁻⁷⁾ 촉매에서 Ba의 흡착사이트가 증가할수록 NOx를 흡착할 수 있는 양은 많아지지만, 귀금속과 다른 조촉매에 의한 상호작용이 동시에 수반되어야 하므로 한계가 있다.⁸⁾ 특히 대부분의 알카리 토금속은 용융점이 낮아 고온에 노출될 경우 합금화(alloying) 같은 열화가 진행될 수도 있다.

이와 같은 관점에서 본 연구에서는 이전 연구들에서 많이 다루어지지 않은 촉매의 Ba 함유를 변화에 따른 NOx 흡장촉매의 열화특성에 대해 알아보고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

촉매반응 실험장치 및 실험방법은 이전의 연구에 상세히 설명되어 있다.^{2,4)}

2.1 촉매

실험에 사용한 NOx 흡장촉매의 담체(cordierite honeycomb monolith)의 셀밀도는 93 cell/cm²(600cps)이다. 촉매의 상세한 사양은 Table 1에 나타내었다. 촉매는 이중층(double layer)구조로 상층에 Pt와 Rh가 코팅되었으며 하층에 Pd가 코팅되어 있다.

Table 1 Specifications of catalysts

Cat.	PMs	PM ratio	PM (g/L)	BaO (g/L)
A	Rh/Pd/Pt	1/1/13	4.5	24.9
B	Rh/Pd/Pt	1/7/7	5.5	42.8
C	Rh/Pd/Pt	1/7/7	5.5	46.0

2.2 촉매열화

본 실험을 위한 촉매의 열화는 이전연구에서 사용한 실험실 열화모드(hydrothermal aging)에 의해 열화를 실시하였다.⁹⁾ 열화모드는 ±10°C/min의 조건으로 대기온도에서 900°C까지의 가열 및 2시간 유지, 300°C까지 냉각 후 다시 900°C까지의 가열 및 2시간 유지 후 대기온도로 냉각하는 것으로 한 사이클을 이루고 있다. 본 실험에 사용한 열화촉매는 최고 900°C, 20%의 수분을 함유한 공기에 8시간(2 사이클) 동안 노출시킨 후 600°C, N₂ 가스로 2시간 세척(flushing)한 후에 실험에 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

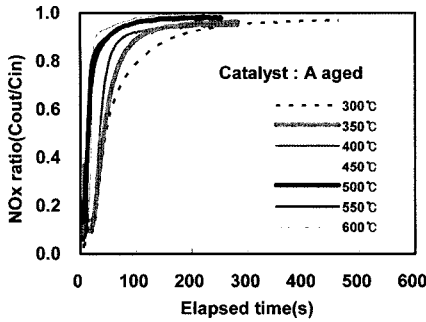
3.1 열화촉매의 NOx 흡장특성

NOx 흡장촉매의 취약점은 NOx 정화율이 높은 온도구간이 한정되어 있다는 것과 연료에 함유되어 있는 황의 피독으로 인한 NOx 정화율의 감소, 그리고 열충격으로 인한 내구성 저하 등을 들 수 있다.

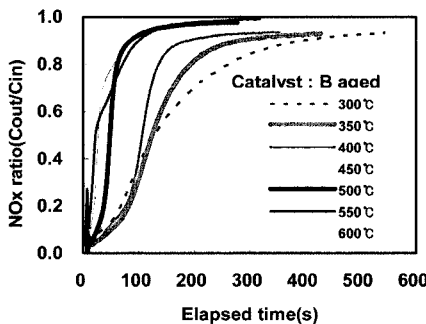
Ba를 흡장물질로 사용하는 NOx 흡장촉매는 대체로 300-400°C의 좁은 촉매온도 범위에서 최고 NOx 정화율이 나타나며, 이 온도 구간 이상에서 다시 감소하는 경향이 있다. 따라서 넓은 온도범위에서 높은 NOx 정화율을 유지할 수 있는 촉매물질에 대한 연구가 진행되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ Ca는 Ba 보다 고온에서 높은 NOx 정화율을 나타내지만, 열화로 인한 정화성능이 급격히 떨어진다. Sr 또한 열화에 대한 성능저하 문제는 해결되지 못하고 있어 Ba를 대체하지 못하고 있다. NOx 흡장촉매의 열화 내구성이 떨어지는 이유는 흡장 촉매물질의 용융점이 낮기 때문이다. 황에 의한 촉매 피독은 천연가스와 같이 황 성분이 없는 연료를 사용할 때는 우려하지 않아도 될 문제이다.

본 연구는 Ba의 양에 따른 NOx 흡장촉매의 열화 특성을 NOx 흡장력과 정화율로 분석하였다.

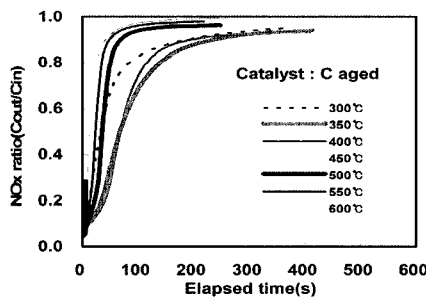
Fig. 1은 강제 열 열화모드에 의해 열화시킨 촉매의 산소 과잉조건 하에서 촉매 온도에 대한 NOx 흡장 거동을 촉매 입구에 대한 출구에서의 NOx 농도 비로서 나타내고 있다. 산소 과잉상태에서 NOx의 배출농도는 완만하게 증가하고 있어 촉매에 따라 NOx 흡장이 포화되는 시기를 결정하기는 어렵다.



(a) Aged catalyst A



(b) Aged catalyst B



(c) Aged catalyst C

Fig. 1 NOx variation of the aged catalysts on the lean air/fuel condition

따라서 본 연구에서는 포화에 도달하는 시점이 아닌 NOx 배출농도 비 0.5에서 NOx의 흡착성능을 평가하였다.

열화촉매 A(Ba 담지량 24.9 g/L)는 산소 과잉상태에서 NOx의 배출은 급격하게 이루어지며, 대부분의 온도 구간에서 NOx 배출 농도비 0.5에 도달하는 시간은 30초 이내로 나타났다.

열화된 B촉매(Ba 담지량 42.8 g/L)는 NOx 배출농도 비 0.5에 도달하는 시간이 A 촉매보다 상당히 증가되었고 배출 곡선들은 S자 형태를 띠고 있어 NOx

흡장이 상당량 증가되었다. 촉매 열화에 의한 NOx 흡장량 저하는 Ba 담지량이 적은 A 촉매보다 적은 것으로부터 Ba의 담지량이 열화에도 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

Ba가 46 g/L로 가장 많이 함유된 촉매 C의 NOx 흡장량은 A 촉매 보다 많지만 B 촉매보다 적다. Ba가 가장 많이 함유된 열화촉매 C의 NOx 흡장량은 Ba 함유량이 가장 적은 열화촉매 A와 유사하다. 이것은 Ba 담지량 증가에 따른 결과로서 Ba는 TWC에서 소량 쓰여질 때는 촉매 안정제로서 내구성을 향상시킬 수 있지만,⁹⁾ NOx 흡장촉매에서와 같이 흡장물질로서 다량 사용될 때는 오히려 역효과를 줄 수 있다. 특히 이중층 코팅의 상층 Ba 담지량이 B 촉매보다 많은 C 촉매는 725°C의 낮은 용융점을 갖는 Ba의 열적 열화와 함께 산화 귀금속 촉매의 활성 (NO+O₂, NO₂+O^{*}) 사이트를 저지하여 NOx 흡장촉매의 열화가 가속된 것으로 판단된다.

일반적인 촉매와 같이 구성된 복합성분들의 소결 온도는 단일성분 금속의 용융온도보다 낮다. NOx 흡장촉매에서 Ba의 소결온도는 725°C 이하일 것이다. NOx 흡장촉매와 같이 Ba를 다량 사용한 촉매에서 열화온도 900°C는 매우 높은 편이며, 이 온도에서 Ba는 다른 귀금속과 급격히 소결될 것으로 예측할 수 있다.⁹⁾

따라서 NOx 흡장촉매의 성능향상을 위해서는 열화에 취약한 Ba의 열화 내구성을 증진시킬 수 있는 방안이 필요하다.

NOx 흡장촉매의 흡장물질인 Ba의 용융점은 함께 담지되는 귀금속에 비해 낮아 열화에 취약하며, NOx 흡장량으로 판단할 때 Ba의 최적담지량은 약 42 g/L이다.

이상의 결과를 요약하여 각 온도별 NOx 배출농도 비가 0.5에 도달하는데 걸리는 시간을 table 2에 정리하였다.

Table 2 Duration(sec) for 0.5 NOx ratio of the aged catalysts

Temp.°C Cat.	300	350	400	450	500	550	600
A	41	37	30	20	13	9	18
B	126	123	102	71	44	18	22
C	28	63	63	39	31	19	8

3.2 열화 촉매의 NOx 정화율

Fig. 2는 연료과잉 스파이크 기간 5초의 경우에 열화촉매의 온도에 대한 NOx 배출농도 비 변화를 나타낸 것이다. 이 결과는 이전 연구에서와 같이 산소과잉 운전조건에서 운전되다가 NOx의 흡장이 포화에 가까워지면 연료과잉 스파이크를 가하여 NOx를 환원시키는데, 이때 NOx 농도가 점차 낮아져 평형을 이룰 때의 사이클을 나타낸 것이다. 여기서 NOx의 정화율을 구한다.⁴⁾

먼저 300°C의 경우, 열화된 B와 C 촉매의 NOx 배출농도 변화는 fresh 촉매 결과⁴⁾와 유사하다. 열화된 A 촉매는 fresh 촉매보다 연료과잉 스파이크에 의해 더 많은 양의 NOx를 탈리시키며, 이 온도조건에서도 이론공연비 분위기가 형성되면 NOx 환원반응이 나타난다.

400°C의 경우, NOx 정화율은 fresh 촉매보다 약간 높게 나타난다. 연료과잉 스파이크에 의해 탈리되는 NOx의 양은 fresh 촉매에 비해 작지만 이론공연비 분위기 조건에서 NOx 반응량이 증가한 결과이다. 이론공연비 조건에서 NOx 반응량이 증가하는 것은 귀금속 활성 사이트가 증가한 것을 의미한다

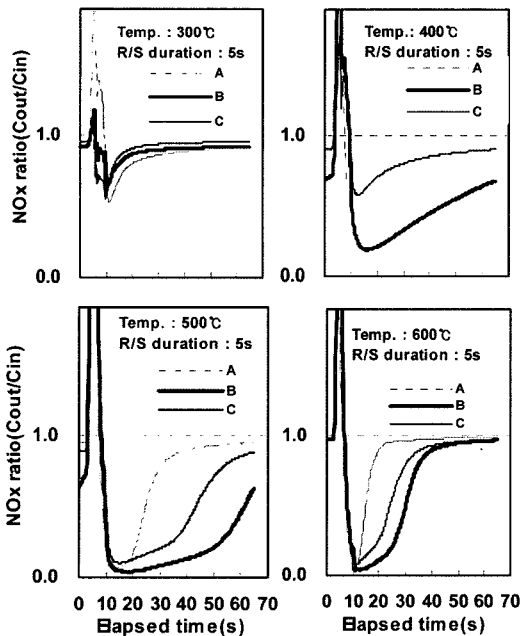


Fig. 2 A cycle NOx variations of the aged catalysts for the temperature at 5s of rich spike duration

고 볼 수 있다. 이것은 열화로 인한 촉매 표면의 균열로 귀금속 돌출 등으로 인한 현상 때문인 것으로 추측된다.

500°C의 경우, 열화된 모든 촉매들의 정화율은 큰 폭으로 감소하였다. NOx 정화율이 감소되는 것은 이론공연비 분위기가 산소과잉 분위기로 전환되면서 NOx 흡착이 급격히 감소하기 때문이다.

산소과잉 분위기에서 열화된 촉매들의 NOx 흡착이 감소하는 것은 흡착 사이트의 감소로 볼 수 있으며, 흡착 사이트의 감소는 흡장 물질인 Ba가 고온에 노출되어 소결이 진행된 것으로 추정할 수 있다.

600°C의 경우, 열화된 모든 촉매들의 정화율 감소는 500°C의 경우보다 더 심해진다. 온도 상승으로 인하여 탈리 에너지가 증가하고 산소과잉 분위기에서 흡착이 잘 일어나지 않기 때문이다.

Fig. 3은 각 온도조건에서 한 사이클 동안의 NOx 정화율을 각각 나타내고 있다. 열화촉매 A의 경우 fresh와 비교하면 NOx 정화율 최고치를 나타내는 온도 윈도우 영역이 약 50°C 정도 저온 측으로 이동되면서 열화로 인한 정화율은 약 80%에서 약 40%대로 반으로 저하하고 있다. 촉매 B의 경우 fresh와 비교하면 정화율이 95%에서 70%로 떨어지고 있다. 촉매 C의 경우 fresh와 비교하면 정화율이 95%에서 약 40%로 저하하여 가장 큰 감소율을 나타내고 있다. 이 결과는 Fig. 1의 NOx 흡장량 실험에서의 결과와 동일하게 나타나고 있다.

이상의 결과로 볼 때 NOx 흡장촉매의 성능저하는 귀금속 열화가 주가 아니라 흡장물질인 Ba의 소결

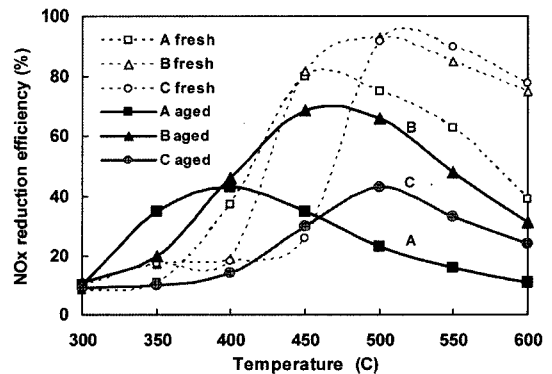


Fig. 3 Comparison of NOx conversion efficiency of the fresh and aged catalysts at 5 sec of rich spike duration

로 인한 흡착사이트의 감소가 주원인으로 판단된다.

3.3 열화 촉매의 표면분석

촉매의 열적 열화에 따른 촉매 표면의 물리적 변화를 BET, SEM 그리고 TEM을 통해서 관찰하였다.

NOx 흡장촉매의 NOx 정화율을 결정짓는 가장 큰 변수 중 하나는 공간속도이다. 산소과잉 조건에서 장시간 동안 많은 양의 NOx를 흡착하기 위해서는 유입되는 NOx의 양만큼 저장할 수 있는 공간과 면적이 필요하다.

Fig. 4는 fresh 촉매와 2사이클 열화시킨 촉매의 BET 표면적 측정결과를 나타낸다. Fresh A와 B 촉매의 Ba의 담지량은 각각 24.4와 42.8 g/L로 차이가 있음에도 불구하고 촉매의 표면적 차이는 크지 않다. 반면 A 촉매보다 Ba가 약 11.6 g/L 높게 담지된 C 촉매는 fresh 상태에서 표면적이 가장 좁다.

이와 같이 Ba가 일정이상 담지되면 비표면적이 낮아지는 것은 촉매 소성 시 동일 성분끼리의 이동(migration)과 응집(agglomeration)으로 미세 기공(pore)들이 줄어들기 때문인 것으로 추측할 수 있다. 그리고 열화 후의 비표면적은 Ba의 담지량에 관계없이 거의 유사하다. C 촉매가 열화에 의해 NOx 정화율이 낮아지는 것(Fig. 3)은 비표면적 감소로 인하여 낮아지는 것보다 귀금속과 조촉매들의 소결 등으로 인한 반응 사이트 및 흡착사이트의 감소 때문으로 추측할 수 있다.

열화 전후의 촉매표면의 형태를 분석하기 위해 Fig. 5에 B 촉매의 SEM 이미지를 나타내고 있다. Fresh의 경우 고른 입도와 매우 작은 균열이 관찰되

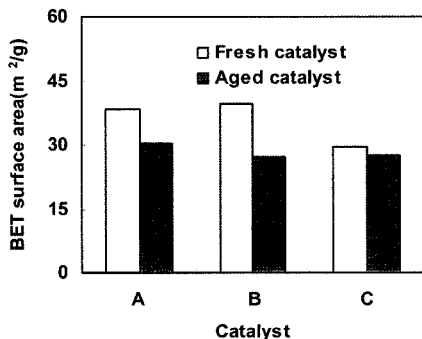
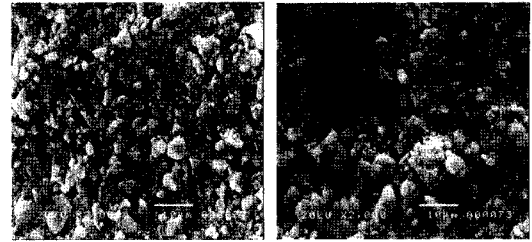
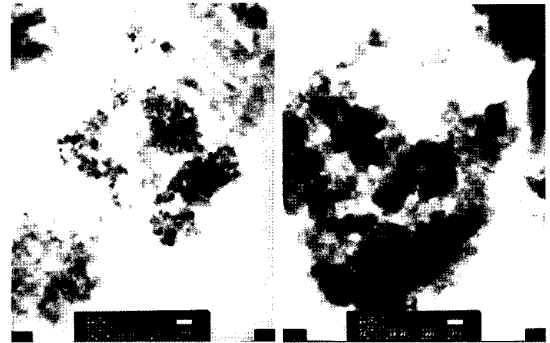


Fig. 4 BET surface area of the fresh and hydro-thermally oxidative aged catalysts



(a) Fresh B(x 2000) (b) Aged B(x 2000)

Fig. 5 SEM images of the fresh and aged catalyst B



(a) Fresh C (x 200k) (b) Aged C (x 200k)

Fig. 6 TEM images of the fresh and aged catalysts C

고 있으며, 열화 후에는 입도가 커지고 크고 작은 균열이 발달하고 있다.

귀금속 입자는 열적 열화의 진행에 따라서 동일한 성분을 갖는 귀금속간의 응집을 거쳐 소결되어 결국은 분산도(dispersion)의 저하로 촉매 활성점이 감소하는 것이 일반적인 열화 진행과정이다. Fig. 6은 열화를 통해 변화된 산화물과 귀금속 입자들의 형태와 크기를 알아보기 위해 투과전자현미경(TEM, transmission electron microscope)으로 촬영한 이미지이다.

Ba가 가장 많이 담지되어 열화에 의해 가장 크게 NOx 정화율이 감소하는 촉매 C의 결과이다. C 촉매의 경우 귀금속의 입경은 약 10nm에서 열화 후에 약 20nm 이상으로 성장하고 있다. 그리고 귀금속 입자 주위의 산화물도 열화 후에 서로 응집하고 있다. TEM 결과에 의하면 본 연구에서 설계, 제작한 NOx 흡장촉매의 귀금속 입자 크기는 fresh 상태에서 대부분 10nm로 가솔린자동차용 흡장촉매의 20nm 보다 적다. 열화 후 성장한 20nm의 귀금속입자가 열화에 미치는 영향보다는 주변화 산화물, 특히 Ba의 용

집, 소결이 열화에 미치는 영향이 더욱 클 것으로 추측한다.

4. 결론

린번 천연가스자동차용 NOx 흡장촉매의 열화 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) NOx 흡장촉매의 흡장물질인 Ba은 함께 담지된 귀금속들에 비해 용융점이 낮아 열화에 취약하며, NOx 흡장량, NOx 정화율의 결과로 판단할 때, 본 연구조건에서 NSR촉매의 최적 Ba 담지량은 약 42 g/L이다.
- 2) NOx 흡장촉매의 성능저하는 BET, SEM, TEM의 결과로 판단할 때 귀금속의 열화보다는 흡장물질인 Ba의 응집, 소결로 인한 흡착사이트의 감소가 주원인이다.

References

- 1) M. S. Brogan, R. J. Brisley, A. P. Walker, D. E. Webster, W. Boegner, N. P. Fekete, M. Kramer, B. Krutzsch and D. Voigtlander, "Evaluation of NOx Storage Catalysts as an Effective System for NOx removal from the Exhaust Gas of Lean-burn Gasoline Engine," SAE 952490, 1995.
- 2) B. C. Choi, W. N. Juhng and C. H. Lee, "Comparison of NOx Reduction Characteristics of NOx Storage Catalyst and TWC for Lean-burn Natural Gas Vehicles," Transaction of KSME, Vol.12, No.5, pp.79-84, 2004.
- 3) C. H. Lee and B. C. Choi, "Evaluation of NOx Reduction Catalyst by Model Gas for Lean-burn Natural Gas Engine," Int. J. Automotive Technology, Vol.6, No.6, pp.591-598, 2005.
- 4) C. H. Lee and B. C. Choi, Reduction Characteristics of NOx Storage Catalyst for Lean-burn Natural Gas Vehicles, The 18th Internal Combustion Engine Symposium(International), Paper No. 20056052, 2005.
- 5) N. Miyoshi, S. Matsumoto and K. Katoh, "Development of New Concept Three-way Catalyst for Automotive Lean-burn Engines," SAE 950809, 1995.
- 6) N. Takahashi, H. Shinjoh and T. Iijima, "The New Concept 3-way Catalyst for Automotive Lean-burn Engine: NOx Storage and Reduction Catalys," Catalysis Today, Vol.27, pp.63-69, 1996.
- 7) S. Matsumoto, Y. Ikeda, H. Suzuki, M. Ogai and N. Miyoshi, "NOx Storage-reduction Catalyst for Automotive Exhaust with Improved Tolerance against Sulfur Poisoning," Applied Catalysis B: Environmental, Vol.25, pp.115-124, 2000.
- 8) L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti and P. Forzatti, Study of Effect of Ba Loading for Catalytic Activity of Pt-Ba/Al₂O₃ Model Catalysts, Catalysis Today, Vol.96, pp.43-52, 2004.
- 9) B. C. Choi, J. W. Jung, G. S. Son and M. G. Jung, Characteristics of Rh-Pd-Pt TWC with Double-Layer Washcoat on the Hydrothermal Aging, Transaction of KSME, Vol.14, No.1, pp.8-16, 2006.
- 10) E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, S. Johansson and G. Smedler, "NOx Storage in Barium-Containing Catalysts," Journal of Catalysis, Vol.183, No.2, pp.196-209, 1999.
- 11) F. Rodrigues, L. Juste, C. Potvin, J. F. Tempere, G. Blanchard and G. Djega-Mariadassou, "NOx Storage on Barium-containing Three-way Catalyst in the Presence of CO₂," Catalysis Letters, Vol.72, No.59, pp.59-64, 2001.
- 12) J. R. Theis, J. A. Ura and G. W. Graham, "The Effects of Aging Temperature and Air-fuel Ratio on the NOx Storage Capacity of a Lean NOx Trap," SAE 2004-01-1493, 2004.