

자동차 배기가스 정화를 위한 Pd-only 삼원촉매의 제조 및 촉매활성에 관한 연구

신병선(정)*, 배재호(정), 정석진(중)*, 송영일(정)*, 여권구(정)*, 김영우(정)**
경희대학교 공과대학 화학공학과*, 현대자동차(주) 중앙연구소**

Studies on the Preparation and Catalytic Activity of Pd-only three-way catalyst for the Purification of Vehicle Emissions

Byeong-seon Shin, Jae-ho Bae, Suk-jin Choung*,
Young-il Song, Gwon-koo Yeo, Young-woo Kim**
Dept. of Chem. Eng., Kyunghee Univ.*, R&D Center, Hyundai Motor Co.**

서론

자동차 보유대수의 증가는 급속한 산업, 경제의 발전에 따라 발생하는 불가피한 현상으로 자동차로 인한 유해배기가스의 증가는 그 어느때보다 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 이에 자동차로부터 배출되는 공해물질에 대한 규제법은 전세계적으로 많은 국가들이 채택, 입법화 하고 있으며 특히, 미국과 유럽에서는 그 규제법이 더욱더 강화되고 있는 실정이다[1],[2]. 이에 국내외 자동차 제조업체에서는 종래의 삼원촉매를 개량하거나 저온시동시 다량으로 배출되는 배가스의 정화를 위하여 전기적으로 촉매전환기를 가열시키는(E.H.C)방법[3]등을 통하여 자동차 배기가스 유해성분인 NOx, THC, 및 CO의 정화효율을 향상시키는 방향으로 연구하고 있으나 Pt, Rh 자원의 희귀성, 편재성 및 상당히 고가인점과 E.H.C 경우에 있어서의 추가적인 비용상승으로 인한 경제성 측면에서 상당히 불리한 측면이 있다. 이러한 단점을 보완하고자 Pt, Rh에 비하여 가격이 1/2이하로 저렴하며 자원이 풍부하고 널리 분포되어 있어 기존 삼원촉매에 비하여 상당한 경제적 인 잇점이 있는 Pd을 중심으로한 Pd-only 촉매계의 개발연구가 크게 각광을 받고 있는 실정이다[2],[4].

실험

본 연구에 사용되어진 촉매는 reference용으로서 Pd의 loading 양이 다른 상업용 촉매 Pd-A(7.0g/ℓ) 및 Pd-B(4.06g/ℓ), 첨가제에 따른 활성변화양상을 고찰하여 보고자 pellet type의 γ -Al₂O₃에 dry impregnation 방법으로 Model 촉매를 제조하였다. 또한 상업용 촉매와의 활성 비교를 위하여 washcoating 제조방법을 달리한 ES-1, ES-2, ES-3를 cordierite 기재위에 활성성분을 washcoating시켜 제조하였다. Model 촉매의 반응조건은 $\lambda=1$ (Air fuel ratio = 14.7), S.V=16,000hr⁻¹, 반응온도는 150~500℃ 에서 실험을 수행하였다. 또한, Washcoating 된 Monolith 촉매들의 활성측정은 상온에서 부터 10℃/min으로 승온하여 400℃까지 활성변화를 관찰하여 Light-off Temperature(LOT)를 측정하였고 반응온도 400℃에서 λ 를 0.97(fuel rich)에서 1.03(lean side)까지 변화시키면서 삼원특성(TWC)을 측정하였다. 이때, Perturbation 장치를 이용하여 $\pm 0.5\text{Hz(A/F)}$ 조건하에서 실험을 수행하였으며,

$S.V=40,000hr^{-1}$ 이었다. 또한, Aging 전후에 있어서의 활성변화를 관찰하여 보고자 950°C에서 100hrs 동안 Aging 시켜 LOT 및 TWC를 측정하였으며, 사용되어진 촉매들의 활성결과를 설명하기 위하여 ASAP 2000(Micrometrics사)을 이용하여 CO 및 NO Chemisorption을 실시하였다.

결과 및 토론

1. 상업용 촉매의 활성 결과

Aging전에 있어서의 LOT(T_{50}) 및 TWC를 비교한 결과<Fig.1>,<Fig.2>, 상업용 촉매중 Pd의 loading양이 적은 Pd-B(4.06g/l)가 Pd의 loading양이 많은 Pd-A(7.0g/l)촉매에 비하여 전체적으로 우수한 활성을 보여주고 있었다. 이는 Model 촉매의 CO Chemisorption으로부터도 오히려 과잉의 loading에 있어서의 Pd의 dispersion이 떨어져 LOT의 능력도 감소하는것으로 관찰되었다. 이로부터 Pd의 dispersion이 LOT능력에 증대한 영향을 미친다는것을 알 수 있었다. TWC에 있어서도 Pd-B촉매가 우수한 활성을 보이고 있지만 실용적인 관점에서, 내구성 관찰을 위한 Aging test 및 Aging 전후에 있어서의 Pd dispersion을 측정해야만 정확한 data를 산출할 수 있으리라 사료되며 이에 대한 연구가 현재 진행되고 있다. 또한 강 [5]에 의하면 만족할만한 정화효율을 얻기 위해서는 washcoating층이 두개의 층으로 구성되어 있어서 bottom layer에는 CO oxidation active layer, top layer에는 NOx reduction active layer를 형성해야한다는 보고에 의하여 Washcoating 제조기술도 상당히 중요한 변수임을 알 수 있었다.

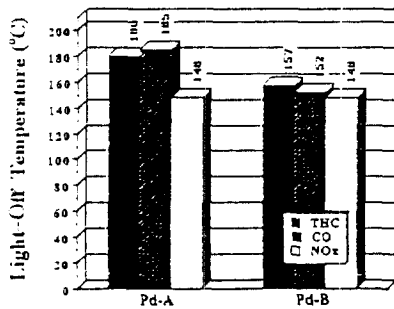


Fig.1 LOT(T_{50}) of Pd-A and Pd-B

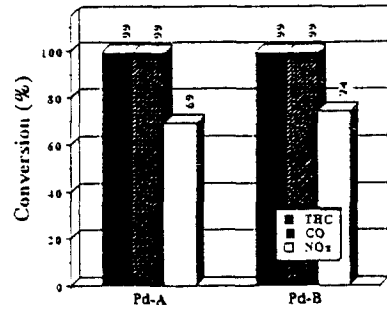


Fig.2 TWC of Pd-A and Pd-B

2. Model 촉매의 활성 및 Chemisorption 결과

2-1. Pd loading에 따른 활성 및 CO Chemisorption 결과

Fig.3에서 볼 수 있듯이 Pd의 loading이 증가할수록 전체적으로 활성이 증가하는것을 볼 수 있었으나 과잉의 loading양인 4.5wt%에서는 오히려 저온영역에서 활성이 감소하는것을 볼수있었으며, 이는 CO Chemisorption으로부터 최적의 loading 양인 2.8wt%(Dispersion:19.17%)에 비하여 Pd의 dispersion(4.5wt%:18.48%)이 떨어지는것에 그 원인이 있는것으로 사료된다. 또한, Fig.4에서 볼수있듯이 Pd의 loading양이 증가할수록 LOT 능력도 향상되는것을 볼수있으나 과잉의 loading의 경우 (4.5wt%) 크게 감소하는것을 볼 수 있으며 이는 역시 Pd의 dispersion이 최적의 loading양인 2.8wt%에 비하여 감소하기 때문에 그 원인이 있는것으로 사료된다.

2-2. 첨가제에 따른 활성 및 NO Chemisorption 결과

La, Ba, Zr, Sr을 각각 Pd(2.8wt%)에 4.2wt% 첨가할 경우, Fig.5 에서 볼수 있듯이, Pd에 La, Ba을 첨가한 경우, 저온영역에서 활성증진 효과가 있음을 알 수 있었다. 그러나 Zr 및 Sr을 첨가할 경우, 전체적으로 크게 활성이 감소하는것을 관찰 할 수 있다. 정 [6] 및 H.Muraki [7] 에 의하면 Pd에 La을 첨가할 경우 Pd에 비하여 NO 화학흡착량 및 NO conversion이 증가된다고 보고하고 있다. 그러나, 본 연구에서는 NO 화학흡착량과 NO conversion이 감소하는것을 볼 수 있는데 이는 Pd loading양에 비하여 과잉으로 loading된 La이 Pd입자를 상당부분 덮고있는것에 그 원인이 있는것으로 사료된다. 또한 Sekiba [8] 에 의하면 La 및 Ba을 첨가할 경우, NOx의 Conversion이 증가한다고 하였으나, Zr을 첨가할 경우 La 및 Ba을 첨가한 경우에 비하여 NOx conversion이 감소한다고 보고하고 있다. 이로부터 향후, 각 성분들의 loading양을 적절히 변화시켜 최적의 loading양을 결정하면 Pd dispersion 및 NO conversion 향상을 기대할 수 있으리라 사료된다. 또한, 각 성분들의 활성경향은 NO chemisorption <Fig.6> 결과의 Pd dispersion 순서, 즉 Pd>>Pd+La>Pd+Ba>Pd+Zr 의 순서로 활성경향과 밀접한 관련이 있음을 관찰 할수 있었다.

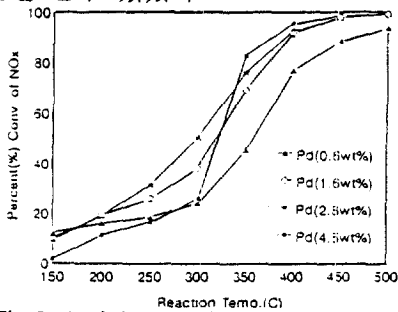


Fig.3 Activity results of Pd/ γ -Al₂O₃

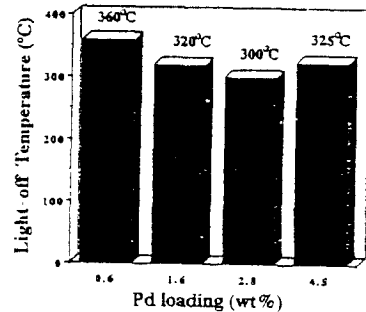


Fig.4 LOT results of Pd/ γ -Al₂O₃

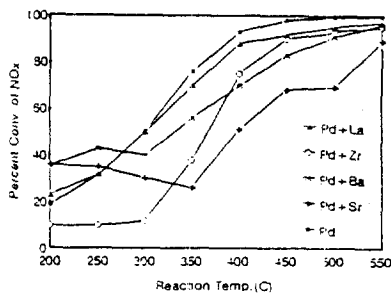


Fig.5 Activity results of additive effect

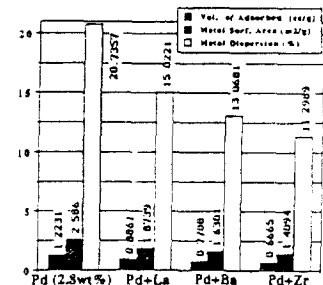


Fig.6 NO Chemisorption results

3. Washcoating 제조방법에 따른 활성 결과

원래의 Washcoating 제조방법대로 제조된 ES-1촉매와 Base Metal Oxide(BMO)를 먼저 dry impregnation하여 washcoating시켜 제조한 ES-2 및 이와는 반대로 Pd을 먼저 dry impregnation한 후 BMO를 dry impregnation하여 제조된 ES-3촉매의 활성 test 결과, Fig.7에서 볼수있듯이 Fresh 촉매에 있어서는 ES-1이 ES-2, ES-3보다 LOT 능력이 우수함을 알수 있었으나, 전반적으로 상업용 촉매에 비하여 LOT가 높음을 알 수 있었다. 그러나 TWC에 있어서는 Fig.8에서 보는 바와 같이 ES-1,ES-3보다 ES-2가 가장 우수한 활성을 보이고 있음을 알 수 있었으며 이는 상업용 촉매인 Pd-A 및 Pd-B 보다 오히려 더 우수한 정화능력을 보여주고 있다.

특히, NOx의 정화능력에 있어서는 ES-2가 뛰어난 정화효율을 보여주고 있는데 이는 Lean side에서 NOx 정화 효율에 영향을 미치는 Ceria의 oxygen storage capacity가 타 촉매에 비하여 우수하여 환원제인 Hydrocarbon이 과잉의 산소로 인해 자체 산화가 되는것을 최소화 시켜줌과 동시에 NOx와 선택적으로 환원반응 하는 환원제의 역할을 증대시켜 NOx의 전환율을 증진시킨것에 그 원인이 있는 것으로 사료된다. 그러나 950°C, 100hrs aging 시킨후에는 오히려 ES-1 촉매가 LOT<Fig.9> 및 TWC<Fig.10> 능력에 있어서 상업용 촉매와 거의 비슷한 활성을 보여주고 있었으나 ES-2의 경우 aging 전에 비하여 상당히 크게 활성이 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 고온으로 인한 Pd sintering에 그 원인이 있는것으로 생각된다. 이상의 결과로 부터 Fresh에서는 ES-2촉매가 Aging 후에 있어서는 ES-1이 우수한 것으로 보아, 이들 두 촉매계에 대하여 Washcoating 제법을 적절히 조합하여 제조하면 만족할 만한 정화효율을 기대할 수 있으리라 사료된다.

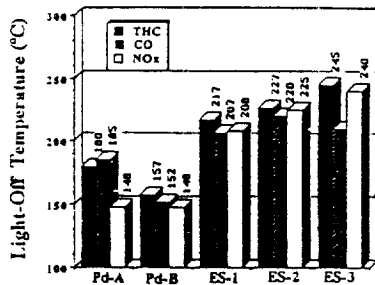


Fig.7 LOT(T₉₀) of Monolith cat.(Fresh)

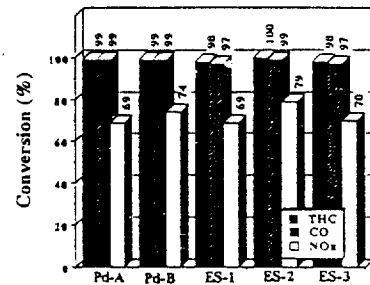


Fig.8 TWC of Monolith cat.(Fresh)

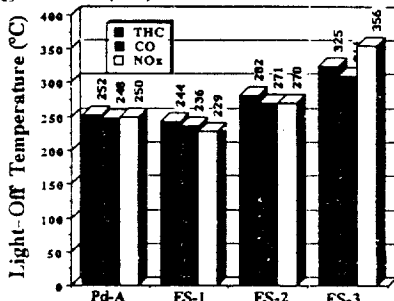


Fig.9 LOT(T₉₀) of Monolith cat.(Aged)

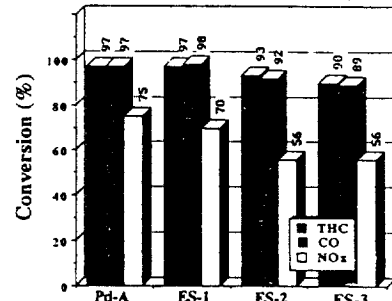


Fig.10 TWC of Monolith cat.(Aged)

감사

본 연구는 현대자동차(주)의 연구비 지원으로 수행한 연구결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] T.J. Truex et al., Platinum Metals Rev., 36(1), p2-11, 1992
- [2] 강병선 외 1, 촉매, Vol.11, No.2, p12-16, 1995
- [3] K.H.Koh et al., Korea-German Catalysis symposium, 98-105,1993
- [4] H.Muraki et al., Applied catalysis, 48, 93-105,1989
- [5] 강병선, 제8회 촉매연구토론회 (최신촉매기술동향) 자료집, p83-119,1995
- [6] 정석진 외 4명, Studies in Surface Science & Catalysis, Vol.68, p658,1991
- [7] H.Muraki et al., Ind. Eng. Chem. Rev. Dev.,25,202-208,1986
- [8] Toru Sekiba et al., International forum on Environmental catalysis,2,4-5,1993