

## CNG 버스용 NGOC의 CH<sub>4</sub> 저감 성능 향상을 위한 연구

서충길  
호원대학교 자동차기계공학과

### Research on Improvement of CH<sub>4</sub> Reduction Performance of NGOC for CNG Bus

Choong-Kil Seo

Department of Automotive & Mechanical Engineering, Howon University

요 약 최근에 엄격한 배기가스규제를 충족시키기 위해 자동차와 선박용 후처리장치의 비중이 점차로 증가하고 있다. 이 연구의 목적은 CNG 버스에서 배출되는 유독성 가스를 저감하는 NGOC의 CH<sub>4</sub> 저감능력 향상을 연구하는 것이다. 13종의 천연가스산화촉매(NGOC)를 제조하였고, 지지체(support)의 종류, 귀금속의 담지량 영향 및 계면활성제와 열화에 따른 유해 가스 전환 성능을 파악하였다. 3번 NGOC(1Pt-1Pd-3MgO-3CeO<sub>2</sub>/(46TiO<sub>2</sub>+23Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+23Zeolite)에 담지된 지지체 Zeolite는 음이온 알칼리금속/토금속 성분으로 CO와 NO와의 산화반응성 및 귀금속 분산도를 향상시켜 CH<sub>4</sub> 저감능력을 향상시켰다. Pd는 CH<sub>4</sub>에 대한 선택도가 큰 귀금속이며, 담지량이 증가할수록 반응사이트가 더 많아져 CH<sub>4</sub> 저감 능력이 향상되었다. Pt 11wt%가 담지된 9번 NGOC(11Pt-6Pd-3MgO/(40Zeolite+40Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 경우, 과하게 담지된 Pt 담지량은 오히려 CO와 NO 전환율이 감소하였으며, 이는 Pt 분산도 저하 및 CO와 NO 산화반응에 선택적인 Zeolite 함량이 감소하였기 때문이다. 계면활성제가 첨가된 11번 NGOC(1Pt-1Pd-3MgO-3CeO<sub>2</sub>/(Z 20+Al80)(pH=8.5)가 촉매 입자의 분산이 잘되어있고, 응집(agglomeration)되지 않아 CH<sub>4</sub> 저감 능력이 5-15% 향상되었다. Mild하게 48h 열적 열화된 13번 NGOC(2Pt-2Pd-3Cr-3MgO/90Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(48h aging)는 12번 NGOC(Fresh)에 비해 CH<sub>4</sub> 저감 능력이 약 10% 이하로 상승하였다.

**Abstract** Recently, in order to meet the stricter emission regulations, the proportion of after-treatments for vehicles and vessels has been increasing gradually. The objective of this study is to investigate the improvement of CH<sub>4</sub> reduction ability of natural gas oxidation catalyst (NGOC), which reduces toxic gases emitted from CNG buses. Thirteen NGOCs were prepared, and the conversion performance of noxious gases according to the type of supports, the loading amount of noble metal, and surfactant and aging were determined. Support Zeolite supported on No. 3 NGOC(1Pt-1Pd-3MgO-3CeO<sub>2</sub>/(46TiO<sub>2</sub>+23Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+23Zeolite) is an anionic alkali metal/earth metal component that improved the oxidation reactivity between CO and NO and noble metal dispersion, and thus enhanced the CH<sub>4</sub> reduction ability. As the loading amount of Pd, a noble metal with a high selectivity to CH<sub>4</sub>, was increased, the number of reaction sites was increased and the ability to reduce CH<sub>4</sub> was improved. No. 11 NGOC(1Pt-1Pd-3MgO-3CeO<sub>2</sub>/(Z20+Al80)(pH=8.5), to which nitrate surfactant had been added, exhibited well dispersed catalyst particles with no agglomeration and improved the CH<sub>4</sub> reduction ability by 5-15%. The NGOC(2Pt-2Pd-3Cr-3MgO/90Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(48h aging), which was mildly thermal aged for 48h, increased the CH<sub>4</sub> reduction ability to about 10% or less as compared with No. 12 NGOC(Fresh).

**Keywords** : CNG Bus, CH<sub>4</sub> Reduction, NGOC, Pt, Pd

본 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2015R1D1A101058708)

\*Corresponding Author : Choong-Kil Seo(Howon Univ.)

Tel: +82-63-450-7215 email: ckseo@howon.ac.kr

Received January 20, 2017

Accepted May 12, 2017

Revised February 28, 2017

Published May 31, 2017

## 1. 서론

최근에 자동차에서 배출되는 유독성 가스로 인하여 환경오염 및 미세먼지 등 사회적인 문제가 심각해지고 있으며, 이에 따라 배기가스 규제도 엄격해지고 있다 [1,2]. ‘디젤게이트’의 사회적인 이슈가 전 세계로 확산 되면서 클린디젤(clean diesel)을 지향하던 디젤자동차의 수요는 감소하고 있으며, 전기차 및 무인자동차 등의 파워트레인(power train)의 변화의 물결이 계속되고 있다. 그러나 사회적인 인프라 및 해결해야할 문제 또한 산적 해 있는바 내연기관 자동차의 배기가스 저감 장치에 관한 연구는 더욱 더 중요하며 계속될 것이다.

천연가스(natural gas)는 대기오염물질을 거의 배출하지 않는 청정연료이며, 화석연료 중 석유에 버금갈 만큼 풍부한 매장량을 가지고 있으며, 향후 30년 내에 에너지 소비량 중 천연가스가 30~40%로 증가할 것으로 전망되고 있다[3,4]. 주로 CNG 버스의 주요 연료원으로 사용되어져왔으며, 최근에는 셰일가스(shale gas) 시추 기술혁신으로 인하여 매장량이 풍부한 천연가스의 가격은 안정화되어 연료의 장점이 많은 천연가스 활동도가 커질 것으로 예상이 된다.

이 연구는 장기적으로 CNG 버스의 post Euro 6 배기 규제 대응을 위한 CH<sub>4</sub>와 NOx를 동시저감 가능한 NGOC/LNT+NGOC/SCR 복합시스템을 개발하는 것이다. 하지만 안정적인 물질인 CH<sub>4</sub> 저감능력을 향상시키는 것은 엄격해지고 있는 배출가스규제 측면에서는 대단히 중요하다.

이번 연구는 CH<sub>4</sub> 저감능력 향상을 위하여 13종의 천연가스산화촉매(NGOC)를 제조하여, 지지체(support)의 종류, 귀금속의 담지량 영향 및 계면활성제와 열적 aging에 따른 유해가스 전환성능을 파악하는 것이다.

## 2. 실험장치 및 방법

13종의 NGOC 촉매는 실험실에서 자주 사용하는 침법(impregnation)을 이용하여 제조하였다. 증류수 100cc에 먼저 Zeolite,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub> 지지체(support)를 제조하고자 하는 함량에 맞게 넣고 2h 동안 교반기를 이용하여 비이커 주변온도 80℃를 유지하면서 교반(stirring)시킨다. 조촉매 MgO 3wt%를 비이커에 넣고

2h 동안 교반하며, CeO<sub>2</sub>, Pt, Pd 순으로 2h 동안 충분히 교반시킨다. 슬러리(slurry)를 80℃의 건조기에 넣고 12h 동안 건조(dry)하였다. 촉매 파우더는 밀링(milling) 작업 후에 50cc 증류수에 넣고 교반기온도 100℃를 유지하면서 약 7, 8회 얇게 담체(substrate)에 코팅하면서 최종적으로 80g/L(400CPSI)를 코팅하였다. 그 후 코팅된 촉매를 500℃에서 30min 동안 H<sub>2</sub> 10%로 환원(reduction)처리한 후, 2h 동안 air로 소성(calcination)하여 13종의 NGOC 촉매를 제조하였다.

Table 1. Experimental conditions evaluating NGOC

| Gas components        | Composition |
|-----------------------|-------------|
| CH <sub>4</sub> (ppm) | 500         |
| NO(ppm)               | 500         |
| CO(ppm)               | 700         |
| O <sub>2</sub> (%)    | 10          |
| H <sub>2</sub> O(%)   | 1.5         |
| N <sub>2</sub>        | Balance     |
| SV(h <sup>-1</sup> )  | 28,000      |

Table 2. Specifications according to support types

| No | Catalyst                                                                                            | BET (m <sup>2</sup> /g) | Pore size(nm) | Pore volume (cm <sup>3</sup> /g) |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------|----------------------------------|
| 1  | 1Pt-1Pd-3MgO-3CeO <sub>2</sub> /92Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                    | 146.638                 | 21.210        | 0.777                            |
| 2  | 1Pt-1Pd-3MgO-3CeO <sub>2</sub> /92TiO <sub>2</sub>                                                  | 51.030                  | 32.700        | 0.417                            |
| 3  | 1Pt-1Pd-3MgO-3CeO <sub>2</sub> /92(46TiO <sub>2</sub> +23Zeolite+23Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 223.892                 | 8.801         | 0.492                            |

Table 3. Pt dispersion according to support types

| No | Catalyst                                                                                            | Dispersion (%) | Surface area (m <sup>2</sup> /g) | Average particle diameter (nm) |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 1  | 1Pt-1Pd-3MgO-3CeO <sub>2</sub> /92Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                    | 19.9           | 48.1                             | 5.6                            |
| 2  | 1Pt-1Pd-3MgO-3CeO <sub>2</sub> /92TiO <sub>2</sub>                                                  | 46.4           | 114.6                            | 2.4                            |
| 3  | 1Pt-1Pd-3MgO-3CeO <sub>2</sub> /92(46TiO <sub>2</sub> +23Zeolite+23Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 131.1          | 323.8                            | 0.8                            |

Table 4. Specifications according to Pt loading amount

| No | Catalyst                  | BET (m <sup>2</sup> /g) | Pore size(nm) | Pore volume (cm <sup>3</sup> /g) |
|----|---------------------------|-------------------------|---------------|----------------------------------|
| 1  | 1Pt-6Pd-3MgO/90(Z50:A50)  | 396.060                 | 5.555         | 0.550                            |
| 2  | 6Pt-6Pd-3MgO/85(Z50:A50)  | 372.571                 | 5.692         | 0.530                            |
| 3  | 11Pt-6Pd-3MgO/80(Z50:A50) | 264.290                 | 7.312         | 0.483                            |

**Table 5.** Pt dispersion according to Pt loading amount

| No | Catalyst                  | Dispersion (%) | Surface area (m <sup>2</sup> /g) | Average particle diameter (nm) |
|----|---------------------------|----------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 1  | 1Pt-6Pd-3MgO/90(Z50:A50)  | 71.990         | 177.784                          | 1.573                          |
| 2  | 6Pt-6Pd-3MgO/85(Z50:A50)  | 31.919         | 78.825                           | 3.548                          |
| 3  | 11Pt-6Pd-3MgO/80(Z50:A50) | 6.677          | 16.486                           | 16.964                         |

**Table 6.** Specifications of according to pH adjustment

| No | Catalyst                                            | BET (m <sup>2</sup> /g) | Pore size(nm) | Pore volume(cm <sup>3</sup> /g) |
|----|-----------------------------------------------------|-------------------------|---------------|---------------------------------|
| 1  | 1Pt-1Pd-3MgO-3CeO <sub>2</sub> /92(Z20:Al80)        | 242.367                 | 11.761        | 0.712                           |
| 2  | Pt-1Pd-3MgO-3CeO <sub>2</sub> /92(Z20:Al80)(pH=8.5) | 244.947                 | 11.07         | 0.692                           |

13종의 NGOC의 de-CH<sub>4</sub> 특성을 파악하기 위하여 모델가스 촉매 반응장치를 이용하였다[5]. 현재 CNG 버스는 이론공연비( $\lambda=1$ ) 또는 희박공연비로 운전되고 있다. 이론공연비는 가혹한 규제측면에서 볼 때 공기보다는 연료 공급량이 많아짐에 따라 연비 악화와 유해가스 배출량이 증가하는 단점이 있다. 희박공연비는 유해가스(CH<sub>4</sub>, CO, NO<sub>x</sub>) 배출량도 적고 연비의 경제성을 확보할 수 있으므로 이점이 있고, 산화촉매(NGOC)외에 배출가스 중 산소(O<sub>2</sub>) 농도가 많아 NO<sub>x</sub>를 제거할 de-NO<sub>x</sub> 촉매가 필요하다. 이 실험은 희박공연비 운전조건측면에서 CNG 버스에서 배출되는 가스를 고려하여 Table 1와 같이 설정하였다. NGOC 촉매 성능평가는 100~600℃까지 10℃/min로 승온시켰고, 촉매반응 후의 가스성분은 FTIR 분석기를 이용하여 정량·정성적으로 분석하였다. Table 2-6은 지지체 종류, 귀금속 담지량 및 계면활성제에 따른 NGOC의 물리·화학적인 분석 자료이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 지지체 종류에 따른 CH<sub>4</sub> 저감 성능

CNG 버스에서 배출되는 유해가스를 저감시키는 NGOC(천연가스산화촉매)의 저온활성개선은 희박공연비 운전으로 배출되는 가스의 온도가 낮아 배기규제 대응측면에서 중요한 연구방향이 될 것이다. 안정적인 물질인 CH<sub>4</sub> 저감성능을 향상시키기 위해서는 촉매 제조공

정 및 물질 합성 등 여러 가지 변수가 있다. 이 절에서는 주촉매(Pt, Pd etc)와 조촉매(MgO, CeO<sub>2</sub>, Cr etc)가 담지가 되는 지지체(support)의 종류에 따라 CH<sub>4</sub> 저감 성능을 살펴보았다. 자동차, 선박 및 산업용 산화·환원촉매의 지지체에 다용되고 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Zeolite 및 이들 지지체의 합성으로 이루어진 물질을 기반으로 3종의 NGOC를 제조하였다. Fig.1은 지지체의 SEM/TEM 이미지를 나타내고 있다. Fig 1(a)는 비표면적이 크고, 열적인 안정성을 가지는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며, (b)는 Vanadium(V)SCR 촉매에 적용되는 지지체인 TiO<sub>2</sub>이며, (c) Zeolite SCR 촉매의 지지체 역할을 하는 Zeolite를 나타내고 있다. Fig.2는 지지체 종류에 따른 유해가스 전환율을 나타내고 있다. Fig.2(a)의 CH<sub>4</sub> 전환율은 400℃에서 600℃로 승온되면서 증가하고 있으며, 3번 NGOC(1Pt-1Pd-3MgO-3CeO<sub>2</sub>/92(46TiO<sub>2</sub>+23Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+23Zeolite))의 CH<sub>4</sub> 저감 능력은 1,2번 NGOC보다 약 10% 이상 향상되었다. Fig.2(b)의 CO 전환율은 활성화 에너지가 낮아 100℃에서부터 약 10%의 전환율을 보이며 230℃에 이르러 90% 이상 제거되었다. 3종의 NGOC중 TiO<sub>2</sub>, zeolite 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 적절하게 합성된 3번 NGOC는 약 160℃에서 CO LOT50에 이르렀고 촉매온도 200℃에서는 90% 이상을 저감시키며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 기반의 1,2번 NGOC보다 촉매 성능이 높다. Fig. 2(c)의 NO 전환율은 최고 20% 이하로 낮은편 이지만 3번 NGOC의 NO 전환율이 촉매온도 200℃ 이상에서 가장 높다. 또한, TiO<sub>2</sub> 기반의 2번 NGOC의 NO 전환율이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기반의 1번 NGOC 보다 NO 전환율이 더 높다.

전체적인 경향을 볼 때, Zeolite가 담지된 3번 NGOC가, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단일 지지체보다는 TiO<sub>2</sub> 기반의 지지체가 담지된 NGOC의 유해가스 전환율 성능이 향상되었다. Table. 2에서 볼 수 있듯이 3종의 NGOC중 3번 NGOC가 BET 비표면적(223m<sup>2</sup>/g)이 가장 크고, pore size(8.8nm)가 가장 작다. 반면에 2번 NGOC는 1번 NGOC보다 비표면적(51m<sup>2</sup>/g)이 가장 작지만 유해가스 전환성능은 물리적으로 비표면적이 큰 것이 좋지만, 결국은 촉매반응 속도(흡착-반응-탈착)가 빨라야 하기 때문에 비표면적이 크다고 하여 촉매성능이 좋아지는 절대적인 지표라고 할 수는 없다. Table. 3의 귀금속 Pt 분산도를 볼 때, 유해가스 전환성능이 가장 큰 3번 NGOC가 131, 2번 46, 1번 19%로 순으로 분산도 및 메탈 표면적이 크며, 이는 흡착·반응·탈착을 하는 촉매의 반응속도가 빨라져 결국은

NGOC의 성능이 좋아지는 것이다. 또한 3번 NGOC에 담지된 Zeolite는 음이온 알칼리금속/토금속 성분으로[6] CO와 NO와의 산화반응성(선택성)이 향상되었기 때문에 NGOC의 유해가스 전환율이 향상된 것이다.

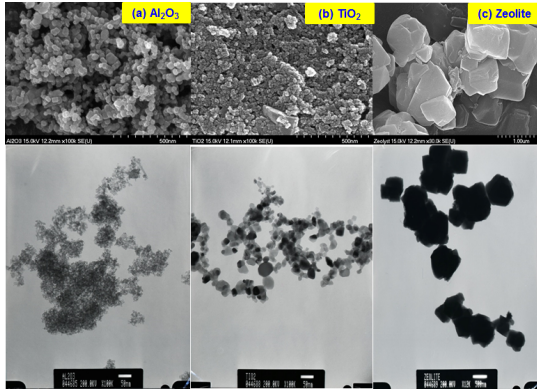
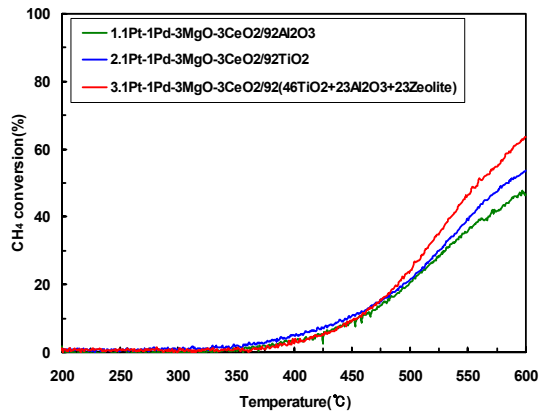
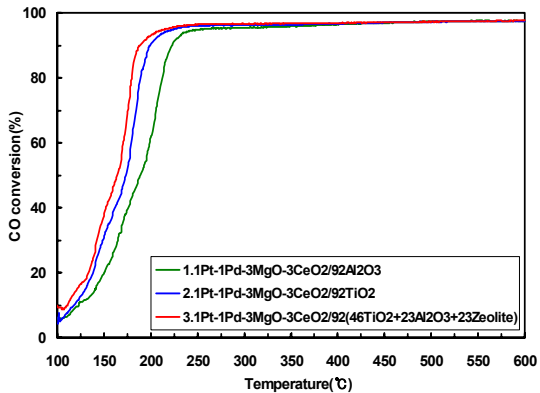


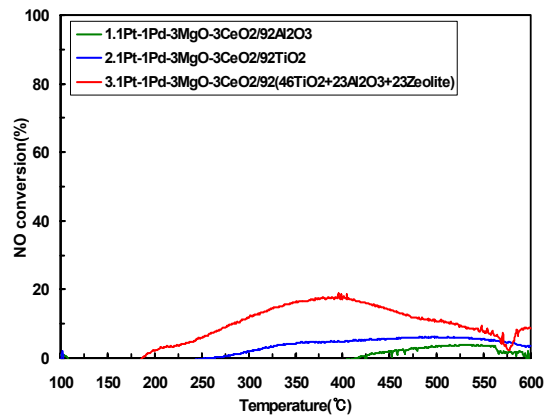
Fig. 1. SEM/TEM image of support types



(a) CH<sub>4</sub>



(b) CO



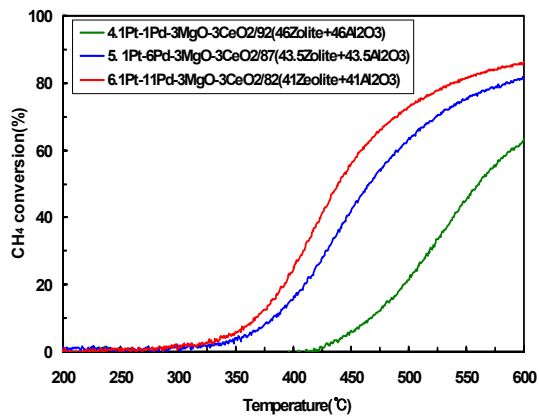
(c) NO

Fig. 2. Conversion rate according to support types

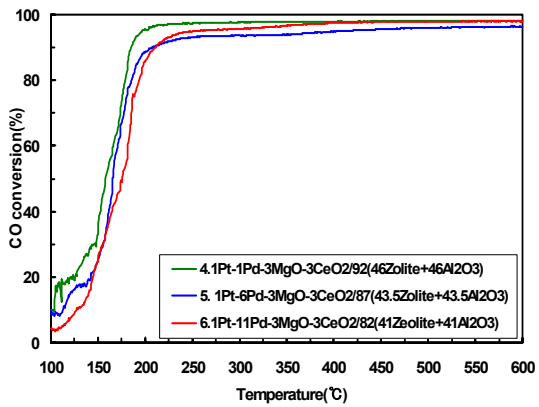
### 3.2 귀금속 함량에 따른 CH<sub>4</sub> 저감 성능

현재 상용화되고 있는 산화-환원 촉매에 귀금속(Pt, Pd, Rh)은 다용되어져왔고, 활성화 에너지가 낮아 촉매 반응속도를 빠르게 하며, 유해가스에 따라 귀금속의 선택도가 다르므로 귀금속에 따른 배출가스 저감 특성을 파악하는 것은 중요하다. Fig. 3은 Pd 함량에 따른 배출가스의 전환율을 나타내고 있다. 1wt% Pd가 담지된 4번 NGOC에 비해 6, 11wt% Pd가 담지된 5, 6번 NGOC의 CH<sub>4</sub> 저감능력이 향상되고 있다. 특히 11wt%가 담지된 6번 NGOC(1Pt-11Pd-3MgO-3CeO<sub>2</sub>/(41Zeolite+41Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) 촉매는 350℃로 시작하여 600℃에서 CH<sub>4</sub> 전환율은 약 83% 저감되었다. Pd는 CH<sub>4</sub>에 대한 선택도가 큰 귀금속이며, 담지량이 증가할수록 반응사이트가 더 많아져 CH<sub>4</sub> 저감 능력이 향상되었다. 상대적으로 5번 NGOC는 6wt% Pd가 담지되었으며 과량의 11wt% Pd가 담지된 6번 NGOC에 비해 CH<sub>4</sub> 저감 능력은 큰 차이가 없다. Fig 3(b)의 CO 전환율은 Pd 함량에 따라 큰 차이는 없으며, Pd 담지량이 적은 4번 NGOC가 CO 전환율 성능이 약간 높다.

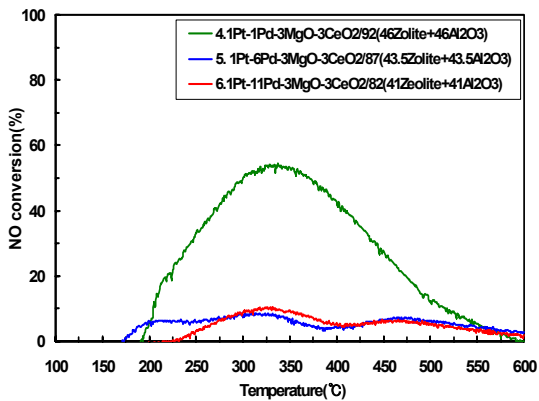
CO 산화반응(CO→CO<sub>2</sub>)은 활성화 에너지가 낮고, Pt에 대한 선택도가 큰 가스종이라 Pd 담지량 증가에 따른 CO 전환율 향상은 미미하였다. Fig. 3(C)의 NO 전환율은 너무 과한 Pd 함량이 담지되었을 때는 오히려 NO 전환율이 저하되는 반비례특성을 나타냈다.



(a) CH<sub>4</sub>

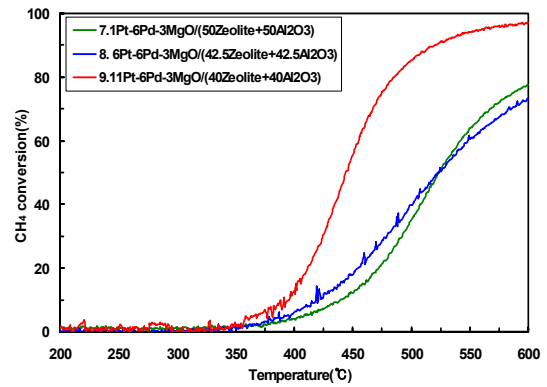


(b) CO

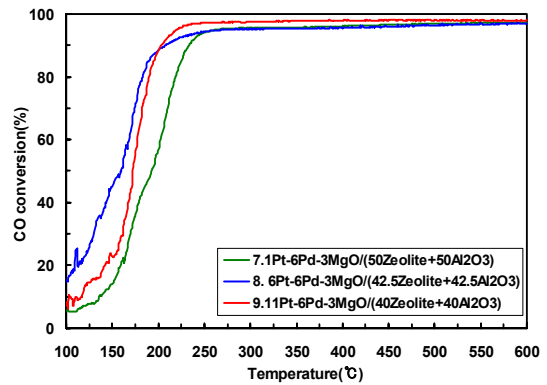


(c) NO

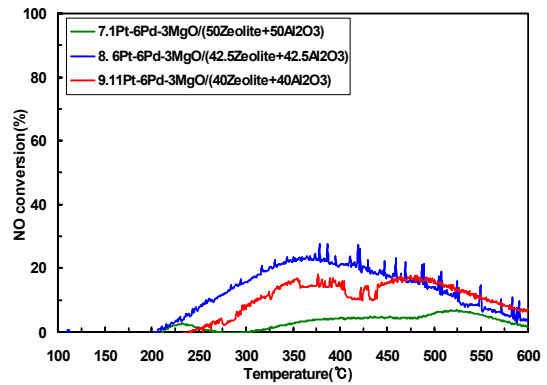
Fig. 3. Conversion rate according to Pd precious material



(a) CH<sub>4</sub>



(b) CO



(c) NO

Fig. 4. Conversion rate according to Pt precious material

Fig. 4는 6Pd를 기반으로 Pt 담지량에 따른 유해가스 전환율을 나타내고 있다. 11wt% Pt가 담지된 9번 NGOC의 경우, 약 380°C에서 시작하여 600°C에 이르러 약 96%의 최고 CH<sub>4</sub> 저감 능력을 보여주고 있다. Pt 1, 6wt%의 담지된 7, 8번 NGOC의 CH<sub>4</sub> 저감 능력은 동등

한 수준으로 Pt 담지량은 크게 CH<sub>4</sub> 저감 능력에 영향을 미치지 않았다. Fig. 4(b)와(c)의 CO/NO 전환율에서 Pt 11wt%가 담지된 9번 NGOC의 경우, 과하게 Pt가 NGOC에 담지되면 오히려 CO와 NO 전환율은 감소하였다. 이는 Table 5에서 볼 수 있듯이 Pt 담지량이 증가하면 Pt 분산도가 감소하여 촉매 활성이 저하되며, 또한 CO와 NO 산화반응에 선택적인 Zeolite 함량이 감소하였기 때문에 NGOC의 성능은 저하된 것이다.

Fig. 5는 Pt 담지량에 따른 귀금속 분산도와 분산도 저감율을 나타내고 있으며, 1Pt를 기준으로 5wt% Pt를 단계적으로 증가시켜 6, 11wt%의 8, 9번 NGOC를 제조하였다. 전반적인 경향을 볼 때 적은 양의 귀금속이 담지될 때 71, 31 그리고 6%의 분산도를 나타내며, Pt 함량이 증가할수록 8, 9번 NGOC는 55, 90%의 귀금속 분산율이 급감하는 것을 확인 할 수 있다. NGOC에 대한 적정량의 귀금속 함량은 유해가스 저감 성능과 촉매물질의 경제성을 고려하여 최적화가 이루어져야 한다.

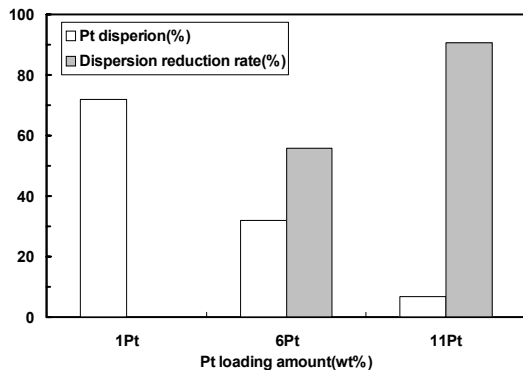
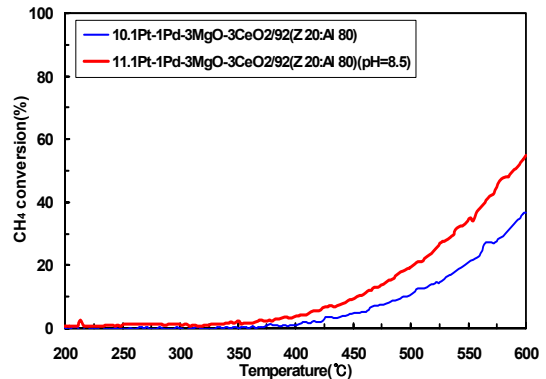


Fig. 5. Dispersion and reduction rate relation according to Pt loading amount

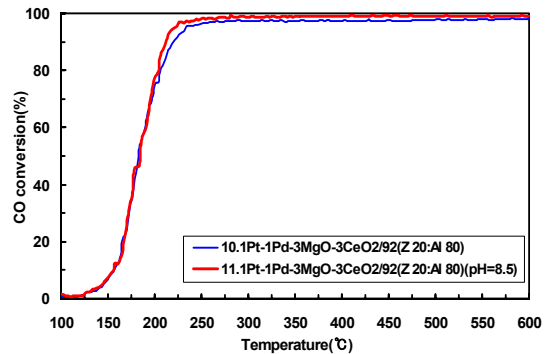
### 3.3 계면활성제와 aging 영향

세일가스 매장량 및 청정연료인 CH<sub>4</sub>의 활용도는 더욱더 증가할 것으로 전망되며, CH<sub>4</sub> 저감 능력 향상을 위한 촉매개발은 더욱더 중요하다. Fig. 6은 CH<sub>4</sub> 저감 능력 향상을 위하여 계면활성제(surfactant) 영향을 살펴본 것이다. 촉매 제조에 있어서 계면활성제는 촉매의 물질담지 및 pH 조정 등으로 촉매의 성능에 영향을 미칠 수 있다. 10번 NGOC는 촉매 제조시 질산염을 사용하지 않았고, 11번 NGOC는 계면활성제(ammonium hydroxide solution)를 이용하여 Zeolite와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 먼저 교반한 후에 pH=8.5로 유지한 후 주촉매/초촉매를 교반하여 이들

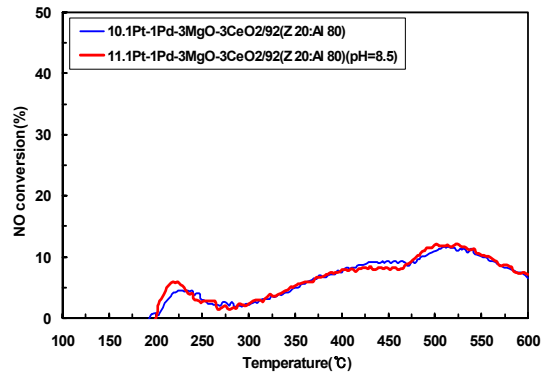
과의 계면 결합을 촉진시켰다. Fig. 6의 10, 11번 NGOC는 CO와 NO 전환율은 동등수준이나 활성화 에너지가 큰 CH<sub>4</sub> 저감 능력은, 400-600℃에서 10번 NGOC(Fresh)보다 계면활성제를 첨가한 11번 NGOC가 약 5-15% 향상되었으며, Table 6에서 볼 수 있듯이 계면활성도 첨가를 통하여 BET, pore size 등의 물리적인 촉매의 구조가 소폭 향상되었다.



(a) CH<sub>4</sub>



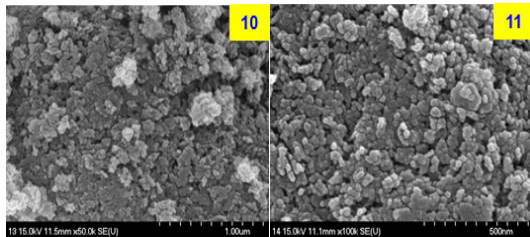
(b) CO



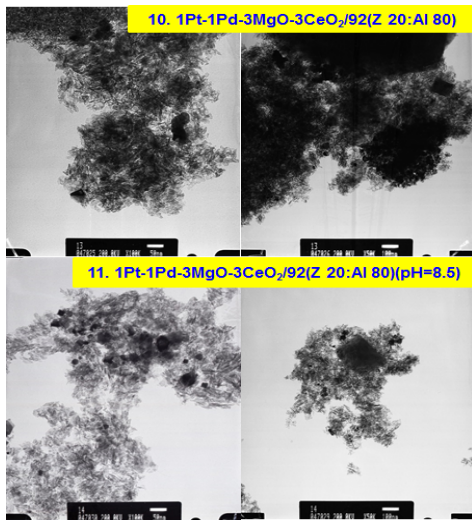
(c) NO

Fig. 6. Conversion rate according to pH adjustment

Fig. 7은 pH 조정에 따른 SEM/TEM 이미지를 보여 주고 있다. Fig. 7(a) SEM 이미지에서

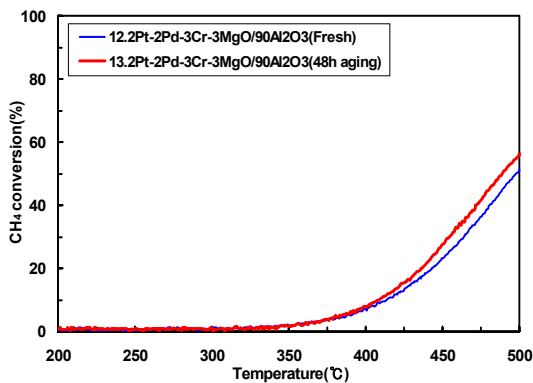


(a) SEM

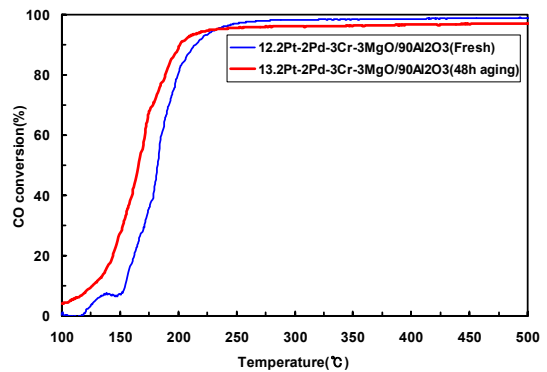


(b) TEM

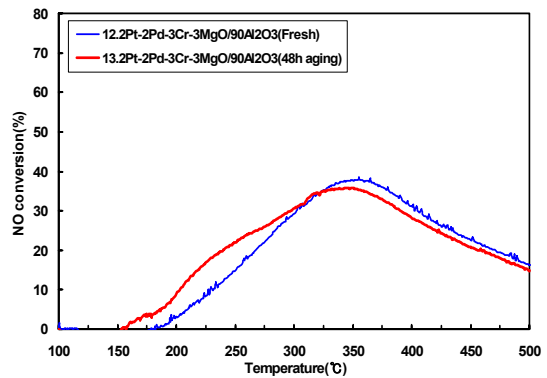
Fig. 7. SEM/TEM image according to pH adjustment



(a) CH<sub>4</sub>



(b) CO



(c) NO

Fig. 8. Conversion rate according to mild aging

10번 NGOC에 비해 11번 NGOC(pH=8.5)는, 입자가 50-100nm급으로 입자의 결정화가 잘 되어있고 분산이 잘되어있다. Fig. 6(b) TEM 이미지를 보면, pH 조정한 11번 NGOC는 입자의 분산이 잘되어있고 응집(agglomeration)되지 않아 촉매의 성능을 향상시킬 수 있었다.

SCR 촉매의 수열열화(hydrothermal aging) 선행연구 [7,8]를 통하여 mild하게 열적 aging되면, fresh 촉매보다도 반응속도를 빠르게 De-NO<sub>x</sub> 성능이 향상된 점을 고려하여, 안정적인 CH<sub>4</sub>의 저온활성 개선을 위하여 촉매온도 350°C, Air 분위기, 48h 동안 NGOC를 열화시켰다.

Fig. 8의 13번 NGOC(48h)는 12번 NGOC(Fresh)에 비해 CH<sub>4</sub> 저감 능력이 약 10% 이하로 상승하였고, 전환율 window가 좌측으로 이동(shift)되었다. CO/NO 전환율은 약 7% 수준으로 상승되어 길들이기(run-in) 효과를 볼 수 있었으며, 촉매제조 후 mild 한 온도에서 열화된 촉매는 주촉매/조촉매의 반응속도를 빠르게 하여 촉매의 성능을 향상시킬 수 있다.



#### 4. 결론

CNG 버스용 NGOC의 CH<sub>4</sub> 저감 능력 향상을 위하여 지지체종류, 귀금속 담지량 등에 따른 영향을 파악하였으며 결과는 아래와 같다.

- 1) 3번 NGOC에 담지된 지지체 Zeolite는 음이온 알칼리금속/토금속 성분으로 CO와 NO와의 산화반응 및 귀금속 분산도를 향상시켜 CH<sub>4</sub> 저감 능력을 향상시켰다.
- 2) Pd는 CH<sub>4</sub>에 대한 선택도가 큰 귀금속이며, 담지량이 증가할수록 반응사이트가 더 많아져 CH<sub>4</sub> 저감 능력이 향상되었다.
- 3) Pt 11wt%가 담지된 9번 NGOC의 경우, 과학계 담지된 Pt 담지량은 오히려 CO와 NO 전환율이 감소하였으며, 이는 Pt 분산도 저하 및 CO와 NO 산화반응에 선택적인 Zeolite 함량이 감소하였기 때문이다.
- 4) 계면활성제를 첨가한 11번 NGOC은 CH<sub>4</sub> 저감 능력이 약 5-15% 향상되었으며, 입자의 분산이 잘되어있고 응집(agglomeration)되지 않아 촉매의 성능을 향상시켰다.
- 5) Mild하게 48h 열화된 13번 NGOC(48h)는 12번 NGOC(Fresh)에 비해 CH<sub>4</sub> 저감 능력이 약 10% 이하로 상승하였다.

#### References

- [1] C. K. Seo, "NH<sub>3</sub> Generation Characteristics of a LNT Catalyst Downstream", The Korean Society for Power System Engineering, vol. 20, no. 1, pp. 18-23, 2016.  
DOI: <https://doi.org/10.9726/kspse.2016.20.1.018>
- [2] H. J. Kim, J. W. Chung, J. H. Kang, J. W. Lee, J. S. Park, "Study on the High Efficiency Cleaning Performance of the Diesel Vehicle DPF", Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society, vol. 17, no. 3, pp. 163-170, 2016.  
DOI: <https://doi.org/10.5762/KAIS.2016.17.3.163>
- [3] J. H. Hong, H. J. Ha, J. D. Han, "The Promotion Effects on Partial Oxidation of Methane for Hydrogen Production over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts", Clean Technology, vol. 18, no. 1, pp. 95-101, 2012.  
DOI: <https://doi.org/10.7464/ksct.2012.18.1.095>
- [4] C. K. Seo, B. C. Choi, "The De-CH<sub>4</sub> Characteristics of NGOC for CH<sub>4</sub> Reduction" Korean Society for Power System Engineering, vol. 20, no. 4, pp. 69-74, 2016.  
DOI: <https://doi.org/10.9726/kspse.2016.20.4.069>

- [5] C. K. Seo, B. C. Choi, H. N. Kim, C. H. Lee, C. B. Lee, "Effect of ZrO<sub>2</sub> addition on de-NO<sub>x</sub> Performance of Cu-ZSM-5 for SCR Catalyst", Chemical Engineering Journal, vol. 191, no. 8, pp. 331-340, 2012.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.027>
- [6] J. K. Lee, J. S. Lee, "Reduction of CO and NO<sub>x</sub> in Excess Oxygen by Zeolite-supported Catalyst", Korean Chemical Engineering Research, Abstract, a-08, 1999.
- [7] C. K. Seo, H. N. Kim, B. C. Choi, M. T. Lim, C. H. Lee, C. B. Lee, "De-NO<sub>x</sub> Characteristics of a Combined System of LNT and SCR Catalysts according to Hydrothermal Aging and Sulfur Poisoning" Catalysis Today, vol. 164, no. 8, pp. 507-514, 2011.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.010>
- [8] C. K. Seo, "Optimization of an LNT-SCR Combined System to De-NO<sub>x</sub> the Diesel Engine Exhaust Gas", Dissertation for the degree of Ph D., honnam National University, pp. 125-139, 2012.

서 충 길(Choong-Ki Seo)

[정회원]



- 2012년 2월 : 전남대학교 기계공학과 (공학박사)
- 2012년 8월 : 자동차부품연구원 친환경하이브리드연구센터 선임연구원
- 2012년 9월 ~ 현재 : 호원대학교 자동차기계공학과 조교수

<관심분야>

연소공학, 신재생에너지