



수소-CNG 혼합연료 차량에서의 후처리장치용 촉매기술 동향

†이웅재 · 심경실 · 정주용 · 김태민

(주)이엔드디 기술연구소

(2011년 3월 1일 접수, 2011년 4월 27일 수정, 2011년 4월 27일 채택)

A Trend of Catalyst Technology for Aftertreatment on H₂-CNG Mixed Fuel Vehicles

†Ung-Jae Lee · Kyung-sil Shim · Juyong Jung · Tae-Min Kim

E&D Corp. Ltd. R&D center, #912, Daerung Techno Town 12th, 327-32, Gasan-dong, Geumcheon-gu, Seoul 153-802, Korea

(Received March 1, 2011; Revised April 27, 2011; Accepted April 27, 2011)

요 약

대형경유차는 수량이 적음에도 불구하고 높은 운행 빈도로 인해 대기 오염물질의 높은 비율을 차지하고 있다. 이에 대한 해결책으로 저공해 자동차인 CNG(Compressed Natural Gas) 버스가 대두되고 있다. CNG 차량의 배출가스는 경유에 비해 PM이나 NO_x가 크게 감소되는 경향을 보인다. 본 연구에서는 친환경 연료인 CNG에 수소를 혼합한 연료를 이용한 차량에서의 배기가스 후처리 기술에 대해 소개한다. CNG에 수소를 혼합함으로써, 엔진의 연소 효율은 올리고 배기가스를 감소시킬 수 있으나, CNG의 주성분인 메탄 역시 온실가스로서 이에 대한 저감도 필요한 실정이다. CNG 엔진에서 배출되는 메탄에 대해 CNG 산화촉매를 도입하여 저감 방향을 설정하였으며, 발생하는 NO_x에 대해서는 urea-SCR 및 HC(HydroCarbon)-SCR을 도입하였다.

Abstract - Emission of heavy duty vehicle have much positioned in air pollution although its limited number of vehicles. CNG vehicles are coming to the fore as one of the solution of diesel vehicles. CNG vehicles exhaust smaller emission than diesel vehicles on PM and NO_x. In this study, aftertreatment technologies are introduced on vehicles which use CNG and hydrogen mixed fuel. With mixing hydrogen with CNG, combustion efficiency is enhanced, and harmful emission might be decreased, but methane that is main component of CNG brings green house effect. In order to remove methane and NO_x in exhaust gas of CNG engine, methane oxidation catalyst and SCR technologies were respectively analyzed.

Key words : HCNG, aftertreatment, catalyst, SCR

I. 서 론

1.1. 배기 규제

전체 등록차량의 3%에 불과한 대형경유차가 자동차 오염물질의 36% 이상을 차지하고 있어 운행 빈도가 높은 시내버스가 대부분 저공해 자동차인 CNG(Compressed Natural Gas) 버스로 대체되고 있다. 천연가스 자동차는 환경 친화적인 연료인 천연

가스를 사용하기 때문에 매연이 배출되지 않으며, 반응성탄화수소(NMHC) 및 일산화탄소(CO)의 배출량이 적은 것으로 알려져 있다. 또한, 연료 중에 황 성분이 없기 때문에 SO_x가 배출되지 않으며, 전자제어 엔진, 희박연소 등의 신기술로 NO_x의 배출량을 최대한 억제할 수 있다. 특히, 소음·진동이 매우 적어 승차감이 좋고, 주행성능과 연비는 기존차와 비교해도 손색이 없으며, 옥탄가가 가솔린보다 높아(옥탄가 130정도)엔진 효율이 높아 현재 많이 보급되고 있다. Table 1에는 자동차 연료별 배출가스 발생현황

†주저자:formom@endss.com

Table 1. Emission occurrence by fuels

	Diesel	Gasoline	LNG	LPG
PM ₁₀	100	10	2	2
NO _x	100	20	15	25
CO	20	100	25	45
NMHC	90	100	35	45
CO ₂	90	100	80	80

Table 2. Greenhouse gases occurrence of bus

	Diesel	CNG	HCNG
CO ₂ (g/km)	1141	1170	1035
CH ₄ (g/km)	0.076	6.26	5.03
N ₂ O (g/km)	0.0966	0.0580	0.0348

을 나타내었다.

Table 2는 외국에서 버스에 사용되는 3가지 연료인 경유, CNG 및 HCNG(20% hydrogen, 80% CNG)의 연료소비를 통해 배출된 온실가스 시험결과를 나타내었다. CO₂는 경유 대비 CNG가 약 17% 정도 적게 배출되었고 HCNG는 약 26% 적게 배출되었다. N₂O도 CNG의 경우 약 40%, HCNG의 경우 약 64% 정도 적게 배출된 것으로 나타났다. 반면, CH₄는 CNG 시내버스가 경유 시내버스의 약 82배, HCNG는 약 66배 정도 배출된 것으로 나타났다. 결과를 통해 볼 때, Hythane이 온실가스 배출에 가장 친환경적인 연료이며, HCNG 차량에서는 수소의 비율(30%)을 높여 연소 효율을 증대시키고, 온실가스 발생률을 감소시킬 수 있다.

온실가스 중 이산화탄소가 거의 대부분을 차지하고 있으며, 지구온난화에 기여하는 비중이 가장 크다. 메탄 발생량은 이산화탄소에 비해서 아주 작은 양이지만 단위체적당 지구온난화에 미치는 영향이 이산화탄소보다 21배 커 지구 전체 온실효과의 15~20%를 차지한다.

환경부에서는 대기 개선과 산업경쟁력 제고를 위해 ‘자동차 배출 허용기준 개선방안’을 발표했다. 개선안에 따르면 경유차는 유럽 수준과 동일한 배출 허용기준(EURO-6)이 2014년부터 적용될 예정이다. 또한, 대형 경유차에는 나노입자 수와 암모니아 기

준도 신설된다. 기존 차량은 2015년 1월부터 해당된다. 또한, CNG버스는 2013년부터 EURO-6에 비해 13% 가량 강화된 기준이 적용되고 메탄과 암모니아 기준이 새롭게 마련된다. 이에 따라 엔진기술에 의한 배기가스 감소뿐 아니라 후처리 촉매에 의한 배기가스 정화 역시 필요사항으로 여겨진다.

1.2. 후처리 기술

HCNG 엔진은 디젤 연료 차량에 비해 연소 구조상 PM의 배출량이 적으므로 추가적으로 배출되는 메탄과 NO_x가 후처리 기술의 주 대상이다.

현재 엔진 연소기술과 EGR(Exhaust Gas Recirculation)의 발달로 인해 배기가스 내 NO_x의 배출량은 점차 감소하고 있는 추세이지만, 배기규제가 지속적으로 강화됨에 따라 NO_x 저감을 위해 SCR(Selective Catalytic Reduction)의 장착이 필요할 것으로 여겨진다. SCR에 주로 사용하는 촉매는 V₂O₅로서 고정원에서 상용화가 이루어졌지만, 최근 대두된 바나듐의 2차적인 오염문제로 인해 zeolite를 사용하는 연구가 진행되고 있다.

한편, CNG는 자기점화온도가 높아 우수한 anti-knocking 특성을 가지며 연료경제성 및 넓은 공연비에서도 연소가 가능한 장점을 가지고 있다. 그러나 대형차량의 경우 디젤차량에 비해 출력저하 및 탄화수소가 많아 산화가 어려운 점이 있어, 이를 보완키 위해 H₂-CNG 혼소시스템이 연구되고 있다. CNG 엔진에서 배출되는 배기가스는 입자상 물질이 전혀 없는 반면 메탄이 주성분으로 되어 있다. 메탄은 광화학적 반응의 영향이 적지만 이산화탄소에 비해 20배 이상의 온실효과를 야기하는 물질로 CNG 엔진 개발에 따른 메탄배출 억제기술의 개발이 시급하다. 현재에는 CNG 엔진용 촉매와 관련하여 팔라듐을 중심으로 한 다양한 촉매개발이 지속적으로 이루어지고 있다.

II. 촉매 및 반응장치

2.1. 촉매

(1) CNG-OC

CNG-OC는 cordierite 필터에 코팅하여 차량에 장착하게 되며, 코팅 방법, 건조 및 소성 온도 등의 조건을 변경하면서 최적의 조건을 선택하여 만들어진 촉매의 지지체로는 Al₂O₃가 가장 통상적으로 사용되며, 담지금속으로 Pt와 Pd 등의 귀금속의 조성을 변화시키거나 조촉매로 Ce, La 등을 첨가하는 방식이 일반적이다. 제조는 cordierite 필터에 Al₂O₃를 washcoat한 후, 건조 및 소성하고, metal solution 및 조

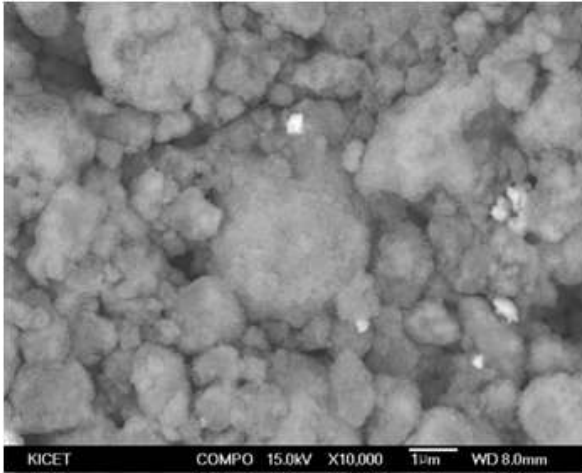


Fig. 1. SEM image of CNG-OC.

촉매를 담지하는 방법과 Al₂O₃에 귀금속 및 조촉매를 첨가하여 slurry 상태로 만들어 cordierite 필터에 코팅 후 건조 및 소성하는 두가지 방법을 사용한다. Fig. 1에 Pt-Pd/Al₂O₃ 촉매의 SEM image를 나타내었다.

(2) Urea-SCR 촉매

기존 고정원에 많이 이용되는 V₂O₅/W/TiO₂의 경우 vanadium의 오염문제, 상대적으로 배기온도가 높은 CNG 엔진에서 열적 내구성 문제로 차량 적용의 어려움, CNG-OC와 같이 적용할 경우 고온에 의해 귀금속의 SCR 촉매로의 승화 문제 등 많은 문제점이 드러나고 있다.

이를 대신할 담체로 비표면적이 넓으면서 산점의 분포도가 좋은 zeolite가 담체로 유력시되고 있으며, 여러 후보군 중 비표면적, TPD, TPO 분석에서 우수한 특성을 나타내는 zeolite가 주로 사용된다.

촉매의 제조 변수로는 담체의 선정으로부터 NH₃와 NO_x의 반응성을 유도할 수 있는 조촉매, 촉매 loading량, 건조 및 소성 온도 조건, 내구성 등을 고려해야 한다.

Zeolite 기반 촉매의 비표면적은 BET 측정 결과 307m²/g으로 Table 3에 상용으로 이용되는 vanadium 촉매에 비해 넓은 표면적을 보인다. Vanadium 계열의 촉매는 100 미만의 값을 보여주고 있지만, 최종적으로 합성한 촉매의 경우 여러 경우에 있어서 300 이상의 비표면적을 갖고 있어 촉매 반응에 유리하다. 또한, Fig. 2에는 최종적으로 합성한 촉매 표면의 SEM image를 나타내었다.

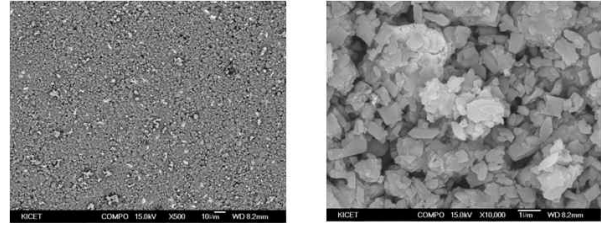


Fig. 2. SEM image of Urea-SCR catalyst.

Table 3. Comparison of surface area

Structural and Morphological Data of V₂O₅(x)-WO₃(9)/TiO₂ Samples
(x = 0-3.56% w/w) Calcined at 823 K

V ₂ O ₅ (% w/w)	0	0.3	0.78	1.00	1.40	2.56	3.56
Phases	A	A	A	A	A	A	A*
<i>d</i> _{anat} (Å)	155	140	144	146	140	140	173
<i>S</i> _{BET} (m ² /g)	90	85	87	87	80	78	64
<i>V</i> _p (cm ³ /g)	0.31	0.33	0.32	0.30	0.30	0.35	0.38
<i>r</i> _p (Å)	55	65	70	70	70	100	70/200
W coverage	0.60	0.63	0.62	0.62	0.67	0.69	0.84
V coverage	0.00	0.02	0.06	0.08	0.12	0.23	0.38
(W + V) coverage	0.60	0.65	0.68	0.70	0.79	0.92	1.22

Note. A = anatase.
* Trace of rutile.

(3) HC-SCR 촉매

HC-SCR 촉매는 urea-SCR 촉매와 마찬가지로 zeolite 기반에 전이금속 및 조촉매를 담지하여 제조된다. HCNG를 환원제로 하기 때문에 H₂ 및 CNG의 NO_x 저감을 동시에 고려한 recipe가 선택되어야 한다. Fig. 3에 촉매 코팅 단면의 SEM image를 나타내었다.

2.2. 반응장치

일반적인 lab scale의 촉매 개발에는 실제 엔진의 배출가스 조성과 유사한 모사가스를 만들어 feeding 하는 방식의 반응기가 사용된다. CNG 차량의 일반적인 배출가스 유량은 N₂ balance, CO 0.5%, O₂ 10%, CO₂ 10%, NO_x 500ppm 정도인데, CNG-OC의 경우 CNG 2%, HCNG-SCR의 경우 환원제인 H₂와 CNG의 비율을 3:7로 하여 C/N ratio 4 정도로 조절하여 투입한다. 또한, 공간속도는 50,000h⁻¹-100,000h⁻¹ 정도로 설정하고 있다. 이는 lab test용으로 실제 배출가스는 엔진의 운전 조건에 따라 다양한 형태를 나타내며, 더욱 가혹한 조건에서의 test를 위해 SO₂나 H₂O 등 촉매 피독물질을 적용시키기도 한다.

일반적인 촉매 반응장치는 Fig. 4와 같이 MFC로 유량을 조절해주며, 반응기 내의 온도 센서에 따른 분석 장치의 분석값을 기반으로 촉매의 성능을 평가한다.

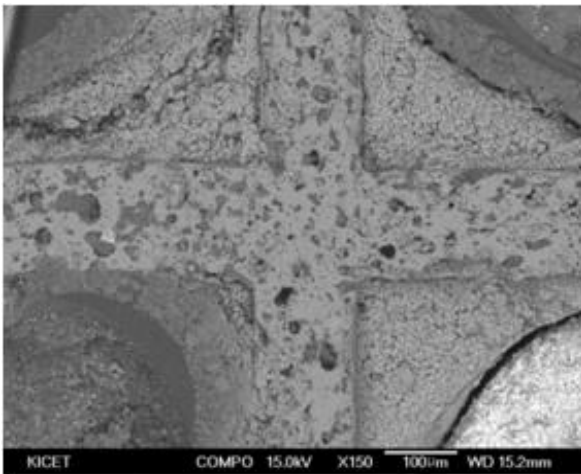


Fig. 3. SEM image of HC-SCR catalyst.

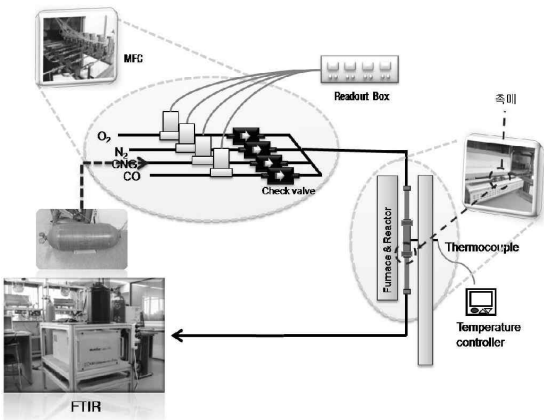


Fig. 4. Scheme of test bench.

III. 결과 및 토론

3.1. CNG oxidation catalyst(CNG-OC)

일반적으로 메탄의 자연발화온도는 537°C로서 CNG 엔진의 배기가스 온도범위에서는 자연발화되지 않는다. 하지만 CNG 산화촉매를 사용함으로써 메탄의 제거온도를 350°C까지 낮추어 CNG 엔진의 배기 온도범위에서 메탄의 제거가 가능하다. Fig. 5에 엔진용 CNG-OC의 실사를 나타내었으며, 이는 urea-SCR과 연동될 경우 SCR 촉매 전단에 장치되어 작용하게 된다.

CNG 산화촉매의 경우, 350°C 내외로 THC 조성의 대부분인 메탄이 제거되는 양상을 확인할 수 있었으며, 400°C 부근에서는 대부분의 THC가 제거된다. 이 테스트의 경우 공간속도 50,000h⁻¹에서 진행되었으

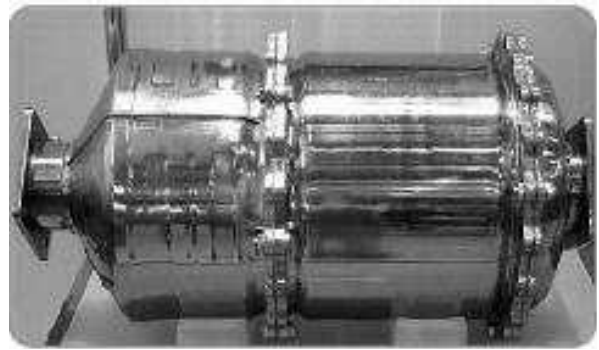


Fig. 5. CNG oxidation catalyst.

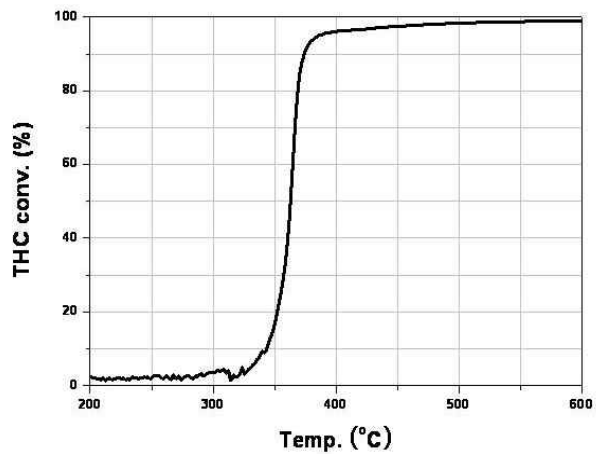


Fig. 6. CNG-OC performance.

며, 실제 엔진의 경우 100,000h⁻¹에 이를 수 있기 때문에 실제로는 촉매의 개선이 필요하다. 또한, 실제 엔진에 적용할 경우 촉매가 작동하는 온도 범위가 고정되지 않기 때문에, THC 저감의 LOT(Light Off Temperature)를 더 낮게 설정해야 한다. Fig. 6에는 lab test에 의한 온도에 따른 CNG 산화 양상을 나타내었다.

3.2. DeNOx 장치

(1)Urea-SCR

SCR의 가장 대표적인 사례는 urea-SCR으로서, urea(요소, CO(NH₂)₂)는 분자당 NO 제거율이 높고 urea가 열분해되어 생성되는 NH₃는 NO와 반응성이 좋아 NOx 제거에 가장 일반적인 환원제로 알려져 있다. 반응 후 slip되는 암모니아로 인한 2차 오염의 가능성이 있으며, 효율이 좋음에도 불구하고 보관 탱크나 주입장치 등의 문제로 추가비용이 든다는 단점을 가지고 있다. Urea-SCR의 반응 단계는 Table 4와 같다.

Table 4. Step of Urea-SCR reaction

1) Ammonia generation
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3$
2) Selective NOx reduction
$4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow (1/3)\text{CO} + (2/3)\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3) Ammonia blocking(anti slip)
$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$

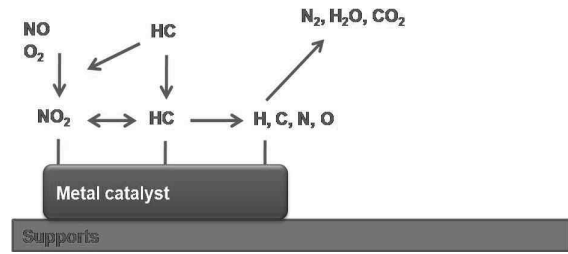


Fig. 8. Catalytic reaction of HC-SCR.

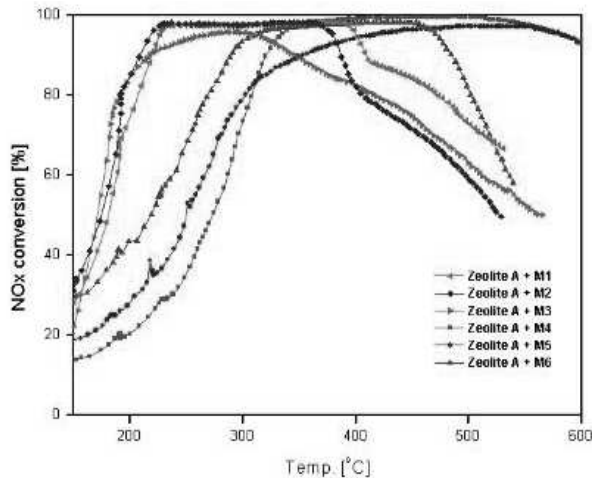


Fig. 7. Urea-SCR performance.

Fig. 7에 zeolite를 이용한 urea-SCR 촉매의 일반적인 NOx 제거 경향을 나타내었다. urea-SCR은 촉매의 조성에 따라 작용하는 온도가 달라서 200°C 정도의 저온부에서 높은 효율을 나타내는 촉매와 400°C 이상의 고온에서도 높은 NOx 제거 성능을 보여, 엔진의 배기 온도대에 따라 다양한 응용이 가능하다. 이러한 높은 효율로 인해 NOx 규제 강화에 대한 최종적 대안이 될 수 있으리라 생각된다. 하지만, urea를 NOx 대비 정확한 분사할 수 있는 시스템이 필요하며, 차량 적용을 위한 최적화가 선행되어야 한다.

(3) HC-SCR

Urea-SCR의 추가 환원제 사용과 ammonia-slip 문제를 극복하기 위해 연료 자체를 환원제로 사용하는 HC (HydroCarbon)-SCR이 한 방법으로 등장했으며, 이는 차량에서 사용하는 연료를 NOx의 환원제로 바로 사용하는 시스템이다. 하지만 HC-SCR은 정상 작동하기 위해 엔진에서의 저산소연소가 기본이 되어야 하며, 높은 온도조건에서의 작동으로 인해 아직은 연구단계에 있는 시스템이다. Fig. 8은 HC-SCR에서 일반적인 반응양상이다.

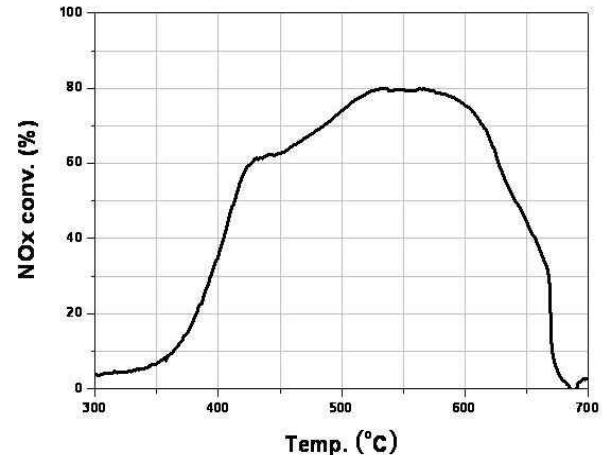


Fig. 9. HCNG-SCR performance.

HCNG SCR의 경우 메탄 및 수소를 NOx의 환원제로 이용함으로써, 핵심적인 오염물질인 메탄과 NOx를 동시에 저감할 수 있다는 점이 획기적이다. 하지만, 이 역시 urea-SCR과 마찬가지로 분사 시스템의 개선이 선행적으로 이루어져야 하며, 이와 동시에 가장 중요한 NOx 저감 효율에 있어서 좀 더 향상을 가져와야 할 것이다. 또한, 높은 배기온도에서 설정되어있기 때문에, 저온 영역에서의 작동을 모색해야 하며, 수소와 메탄이 동시에 환원제로 적용될 수 있는 촉매 역시 필요하다.

Fig. 9의 HCNG-SCR 촉매의 성능 test 결과와 같이 400°C 이상이 되어야만 비로소 NOx 저감 효율을 보임을 알 수 있다. 기존의 저산소 시스템에서만 성능을 보였던 것과 달리 산소 10% 조건에서도 일정 이상의 성능을 보임을 확인할 수 있다.

이와 같이 HCNG-SCR 기술은 일정 이상의 NOx 제거효율을 보임으로서 NOx 제거에 장기적인 대안이 될 수 있을 것으로 보인다. 하지만, 이에 앞서 환원제의 분사량 조절 및 내구성 증대에 대한 연구가 선행되어야 한다.

IV. 결 론

CNG 연료 기반의 차량에서 필수적으로 제거되어야 할 배출가스의 핵심은 메탄과 NO_x이다. CNG-OC를 통해 일정 이상의 메탄의 제거가 가능하며, 제올라이트를 기반으로 한 urea-SCR, HCNG-SCR을 통해 NO_x 제거를 위한 연구가 진행되고 있다. Urea-SCR과 HCNG-SCR은 그 상용 온도 및 효율이 상이하며, 이를 통해 배기가스 온도에 따라 SCR 시스템의 제어 및 선택이 가능하다. Urea-SCR은 높은 성능을 나타내지만, 현재의 기술로는 메탄의 제거를 위해 CNG-OC가 수반되어야 할 것으로 보이며, HCNG-SCR은 성능을 떨어지지만 둘의 동시 저감이 가능하다는 데에 유리함이 있다. 각각의 유불리를 갖고 있는 CNG-OC 및 SCR 기술을 상호 보완한다면 장래 후처리장치로 활용될 수 있을 것이라 예상된다.

감사의 글

본 연구는 무·저공해자동차 사업단의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] 이동민, “국내 경유와 CNG 시내버스의 규제물질 및 온실가스 배출특성에 관한 연구”, 인하대학교 환경대학원, 4-11(2010)
- [2] 김태준, 김화남, 최병철, “산화촉매를 장착한 대형 CNG 엔진의 나노입자 배출특성”, *한국동력기계 공학회지*, 12(5), 27-33(2008)
- [3] Jan de Wit, Ianina Mofid, “Methane oxidation catalyst for gas engine”. Danish Gas Technology Centre project report, 2-32(2005)
- [4] 이진만, 양오봉, 김춘영, 우성일, “메탄 산화를 위한 Pd 촉매의 특성”, *KJCHE*, 10(4), 557-562 (1999)
- [5] Rui Marques, Linda Mazri, Stephani Da. Costa, “Selective reduction of NO_x by hydrogen and methane in natural gas”, *Catalyst today*, 137, 179-184 (2008)10(4), 557-562(1999)