

천연가스 자동차용 촉매의 개발

Development of Catalysts for Natural Gas Fueled Vehicle

최 병 철
B. C. Choi



최 병 철
· 1957년 12월생
· 고등기술연구원 자동차기술
연구실 책임연구원
· 연소공학, 자동차배기
후처리, 정회원

1. 머리말

천연가스를 연료로하는 자동차는 저공해성 및 경제성이 우수한 자동차로서 주목을 받고 있다. 천연가스는 자기점화온도가 가솔린보다 높아 우수한 anti-knock 특성을 가지고 있으며, 희박영역에서의 화염속도가 가솔린에 비해 빨라 희박영역의 공연비에서도 안정된 연소가 가능하다. 따라서 엔진은 고압축비를 유지하며, 희박영역에서 운전이 가능하므로 높은 열효율을 달성할 수 있다. 저공해성의 측면에서는 연료의 주성분(80~99%)이 메탄이기 때문에 가솔린과 같은 고분자의 탄화수소에 비교해서 이산화탄소의 배출이 20~25% 낮은 특성이 있다. 또한 냉시동시에 일산화탄소의 배출량이 적은 특성을 가지고 있으나, 미연소 메탄의 배출이 문제가 된다. 메탄은 광화학반응 영향인자는 작지만, 이산화탄소보다 20~60배나 큰 온실효과를 가지고 있다. 이러한 특성을 가진 메탄의 저감을 위해서는 종래의 가

솔린 자동차와 마찬가지로 배기의 후처리 장치로 촉매가 필요하다. 천연가스 자동차 배기성분의 탄화수소는 70~90% 정도가 메탄으로 구성되어 있어, 종래의 가솔린 자동차용 촉매로는 메탄 저감이 부적합하므로 새로운 촉매의 개발이 필수적이다. 메탄의 촉매에서의 반응개시온도가 가솔린 자동차 배기중의 고분자의 탄화수소에 비교해서 높은 특성을 가지고 있다.

천연가스 자동차가 보다 저공해성 자동차로서의 입지를 확보하기 위해서는 메탄 정화성능이 우수한 촉매를 개발하지 않으면 안된다. 천연가스 자동차용 촉매 개발에 관하여서는 Pt, Pd, Rh과 같은 귀금속촉매를 중심으로 그 기본 특성을 조사한 연구^{1~4)}, 촉매반응에 있어서 각종 배기성분의 공존영향에 관한 연구들이 진행되고 있다.^{5,6)} 그리고, 촉매구조를 Single-bed type과 Dual-bed type으로 했을 경우 메탄의 산화반응 특성^{1~4)} 및 천연가스 전용촉매의 내구성^{4~5)}에 관한 연구도 진행되고 있다.

최근에는 천연가스 자동차 전용촉매의 성능향상을 위한 귀금속의 조성과 조촉매에 관한 연구 결과가 나오고 있다.⁷⁾

여기서 최근까지 천연가스 자동차용 촉매의 개발현황 및 본원에서 실시하고 있는 천연가스 자동차용 촉매의 개발현황을 소개한다.

2. 천연가스 자동차의 배출가스 특성

천연가스 자동차 배출가스 중의 탄화수소 (Hydrocarbon, HC) 성분에는 메탄이 70~90 % 포함되어 있다. 메탄은 이산화탄소보다 20~60배나 더 큰 지구온난화효과가 있으므로 적극 억제해야 한다. 그림 1은 천연가스의 연료와 천연가스 자동차 배출가스의 탄화수소성분 구성비율을 나타낸 한 예로, Engine out이나 Tail pipe에서 메탄의 함유율이 높음을 알 수 있다¹⁾. 이에 비하여 표 1에는 가솔린자동차 배기 중의 탄화수소의 구성비율을 나타내고 있다²⁾.

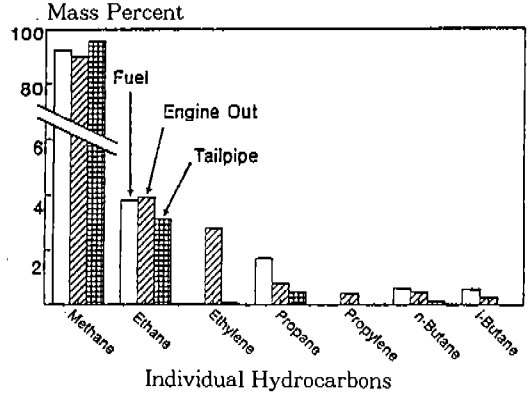


Fig.1 HC composition of CNG fuel and exhaust gas

3. Emission의 정화특성

3.1 천연가스 자동차 전용촉매

LNG(Liquidified Natural Gas)와 CNG(Compressed Natural Gas)는 연료 보관상태는 다르지만 연료의 성분은 동일하다. 일본자동차연구소에서는 LNG 자동차를 개발하여 그 자동차 배기 정화용 전용촉매에 관한 연구를 행하였다³⁾. 이 연구에는 촉매구조 Single-bed 및 Dual-bed type의 정화특성, 촉매의 내구성과 Pd촉매의 최적 loading량에 대한 내용이 포함되어 있다. 그림 2는 결과의 한 예로서, Fresh촉매에서는 300℃에서 메탄의 촉매반응이 시작하여 500~550℃에서 산화반응이 거의 완료하고 있음을 알 수 있다. 메탄의 촉매반응에는 다른 귀금속촉매보다 Pd촉매가 유리하며, Single-bed 보다 Dual-bed type촉매가 유리하며, 귀금속의 최적 loading량은 1.6~2.2g/L임을 밝히고 있다.

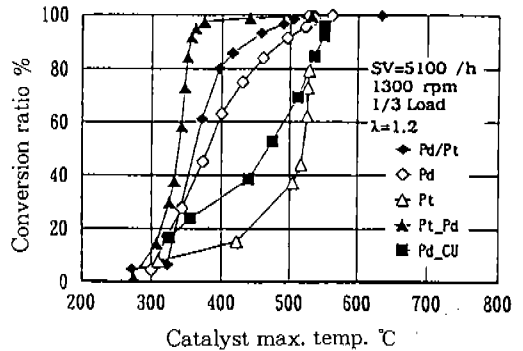


Fig.2 CH₄ conversion ratio on various catalysts

Ford 자동차에서는 Pd촉매를 중심으로 한 천연가스 자동차용 삼원촉매의 배기정화특성에 대한 연구를 행하였다⁴⁾. 그림 3에 연구결과의 예를 나타내며, 여기서 R은 공연비의 역수이다. 배출가스 중 이산화황의 함유는 메탄정화율을 저하시켰으며, rich영역에서는 역으로 CO정화율을 향상시키고 있다. 그러나, 이산화황의 함유가 NO정화율에는 영향을 미치지 않는다는 보고를 하고 있다.

대우자동차에서는 그림 4, 5에 나타난 바와

Table1 Individual HC for gasoline engine

| Gas | HC % | Gas | HC % |
|---------------------|-------|---------------------|-------|
| Methane | 12.98 | n-Pentane | 2.48 |
| Ethane | 2.19 | 1, 3-Butadiene | 0.64 |
| Ethene | 19.50 | C-Pentane | 0.38 |
| Propene | 7.13 | 1-Pentane | 0.37 |
| Acetylene | 9.48 | 2, 2-Dimethylbutene | 0.88 |
| i-Butane | 1.16 | 2-Methylpenta | 1.84 |
| Propadiene | 0.78 | 3-Methylpenta | 1.01 |
| n-Butane | 2.78 | n-Hexane | 0.90 |
| t-2-Butene | 0.31 | C-1-4-Diene | 1.67 |
| 1-Butene | 2.78 | Benzene | 5.64 |
| i-Butylene | 1.61 | Toluene | 10.96 |
| c-2-Butylene | 0.27 | Ethylbenzene | 1.71 |
| 2-Methylbutene | 0.37 | m + p-Xylene | 4.19 |
| 2,2-Dimethylpropene | 3.67 | o-Xylene | 1.59 |
| Propyne | 0.73 | Total | 100 |

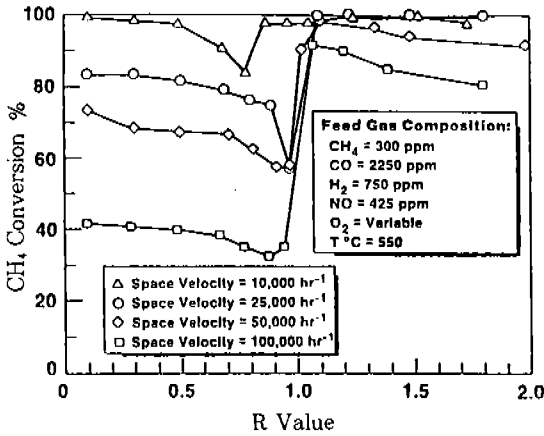


Fig.3 Effect of SV on CH₄ conversion ratio

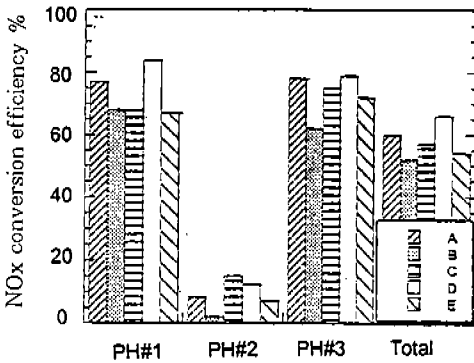


Fig.4 NO_x conversion ratio on various catalysts

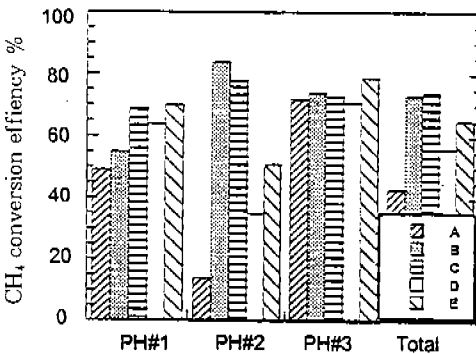


Fig.5 CH₄ conversion ratio on various catalysts

같이 5가지의 촉매(표 2)에 대하여 검토하고 있다⁷⁾. 엔진의 공연비 최적제어를 하고 있지 않아(약간 희박영역으로 shift) 메탄의 정화율은 60% 정도를 나타내고 있으며, NO_x는 약 60~70% 정화수준이다. 그리고, 메탄의 정화율에는 Pd촉매가 유리함을 나타내고 있다.

3.2 조촉매의 효과

천연가스 자동차용 촉매로 유리한 Pd촉매에 있어서 메탄의 Light-off온도를 보다 낮추고 비교적 낮은 온도영역에서 완전산화반응이 일어날 수 있도록 조촉매를 첨가한 연구 예가 있다⁹⁾. 첨가한 조촉매는 란타넘계열(Lanthanoide, La, Nd, Pr 등)이며, 이의 첨가로 종래의 Pd촉매에 비교하여 우수한 메탄의 정화율을 보이고 있다(그림 6).

Table2 Catalyst noble metal loading(g/L)

| Type | Pt | Pd | Rh |
|------|---------|------|------|
| A | 0.94 | — | 0.19 |
| B | 0.90 | 0.60 | 0.70 |
| C | Unknown | | |
| D | — | 1.60 | 0.32 |
| E | — | 3.20 | 0.64 |

Front Brick = Rear Brick

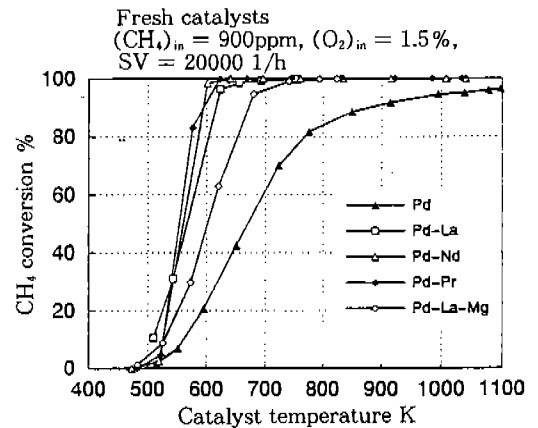


Fig.6 CH₄ conversion ratio on the fresh catalyst

4. 삼원촉매의 λ -window 특성

삼원촉매 시스템에서 λ -window라는 것은 NOx, CO, HC 세성분의 정화율이 동시에 60~80%를 나타내는 공연비의 영역을 말한다. 일반적으로 천연가스 자동차는 가솔린자동차에 비해 λ -window가 매우 좁다고 알려져 있다. 따라서 높은 정화율을 얻기 위해서는 엔진의 더욱 정교한 공연비제어가 요구된다.

그림 7은 가솔린엔진과 천연가스 엔진의 λ -window 영역을 비교한 것으로, 천연가스 엔진의 삼원촉매 λ -window 영역은 대단히 좁고, rich영역으로 shift하고 있음을 나타내고 있다⁸⁾.

λ -window를 확대해 주는 한 방안으로 그림 8, 9와 같이 공연비 변동주파수 및 진폭이 배기

정화율에 미치는 영향에 관한 연구결과가 나오고 있다⁹⁾. 그림 8은 공연비 변동주파수와 배기정화율을 나타내고 있으며, 0.3Hz이하의 범위에서 높은 정화율을 나타내고 있다. 그림 9는 공연비의 제어진폭과 배기정화율을 나타내고 있다. 최적의 공연비 제어진폭은 0.04이하로 이 범위에서 높은 정화율을 보이고 있다. 공연비의 제어에 의해 윈도우영역은 약간 희박한 쪽으로 이동시킬 수 있음을 보이고 있다. 이와 같이 엔진제어에 의한 λ -window 영역을 확대하는 기술의 개발과 동시에 촉매측에서도 윈도우영역을 확대할 수 있는 새로운 물질의 개발이 필요하다.

5. 천연가스 자동차 촉매의 내구성

천연가스 자동차의 촉매내구성은 가솔린보다 짧다고 알려져 있다. 한 예로서 그림 10은 희박연소 천연가스 엔진용 촉매의 HC정화율 변화를 사용시간에 대하여 나타내고 있다⁹⁾. Fresh 촉매에서 90%이던 HC정화율이 사용시간 50시간에서 50% 이하로 급격히 저하하고 있음을 알 수 있다.

그림 11은 열화된 촉매의 FTP75 모드시험결과를 나타내고 있다⁹⁾. 이 때 사용한 촉매의 일람을 표 3에 나타낸다. 촉매는 Dual-bed type으로 전단은 Pt/Rh촉매를, 후단은 Pd촉매를 사용한 촉매1이 우수한 배기정화율 특성을 나타내고 있다. 그림 12는 대기압, 800°C의 공기류 조건에

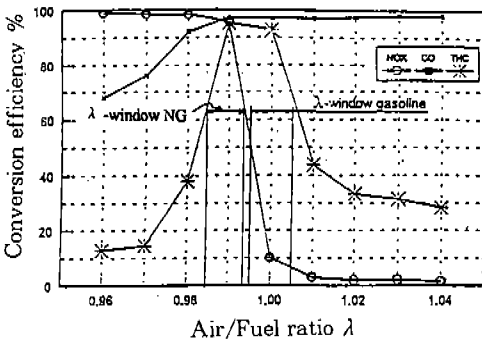


Fig.7 λ -window Comparison between NG and gasoline engine

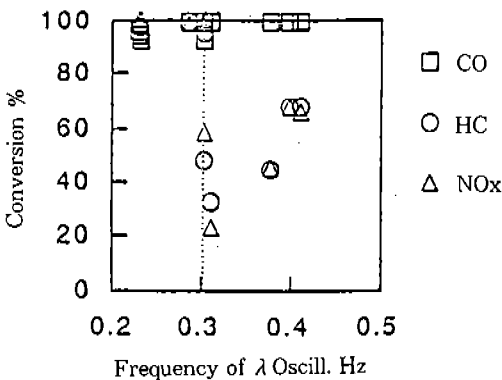


Fig.8 Effect of λ oscillation frequency on emission conversion

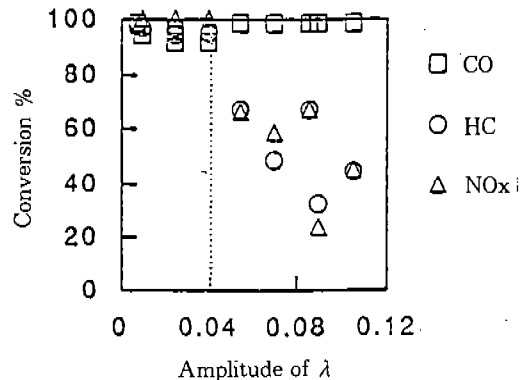


Fig.9 Effect of amplitude of λ oscillation on emission conversion

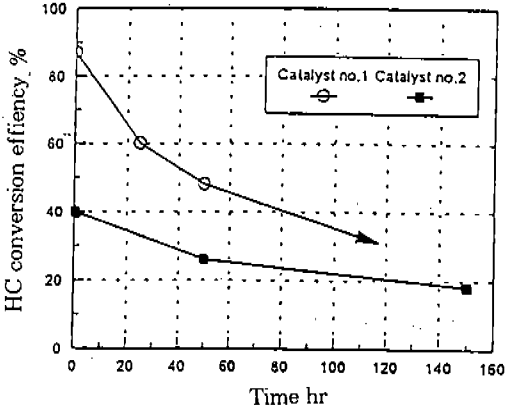


Fig.10 Conversion ratio of oxidation catalyst with respect to methane

Table3 Catalyst noble metal loading(g/L)

| Converter No. | Front Brick | | Rear Brick | | |
|---------------|-------------|-------|------------|-------|------|
| | Pt | Rh | Pt | Rh | Pd |
| 1 | 1.22 | 0.183 | | | 2.75 |
| 2 | 1.22 | 0.183 | | | 2.37 |
| 3 | 1.22 | 0.240 | | | 2.75 |
| 4 | 1.22 | 0.240 | | | 2.37 |
| 5 | 1.22 | 0.183 | | | 2.75 |
| 6 | 0.61 | 0.183 | | | 2.75 |
| 7 | 1.22 | 0.240 | 1.22 | 0.240 | |
| 8 | 0.61 | 0.110 | 0.61 | 0.110 | |

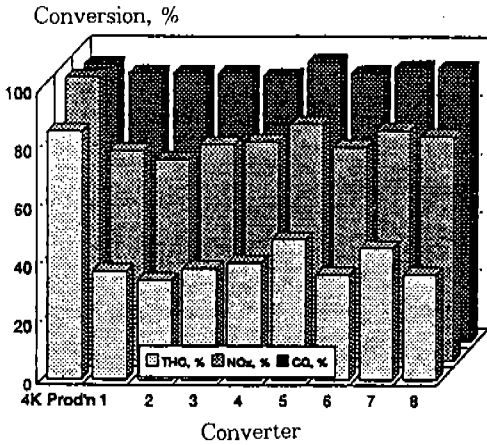


Fig.11 Conversion ratio of various aged catalysts

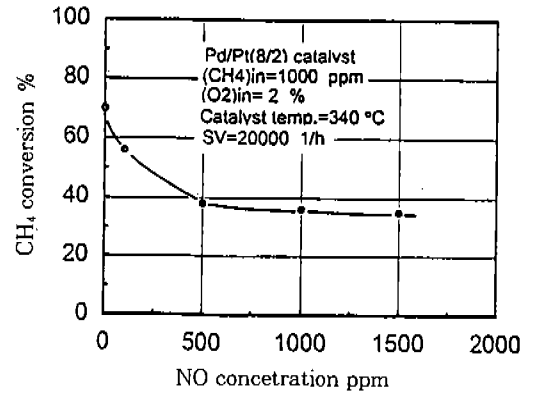


Fig.13 Effect of NO on CH₄ conversion ratio

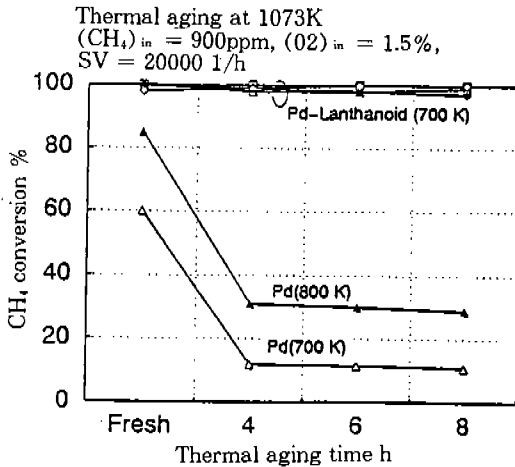


Fig.12 CH₄ conversion ratio on aged catalyst

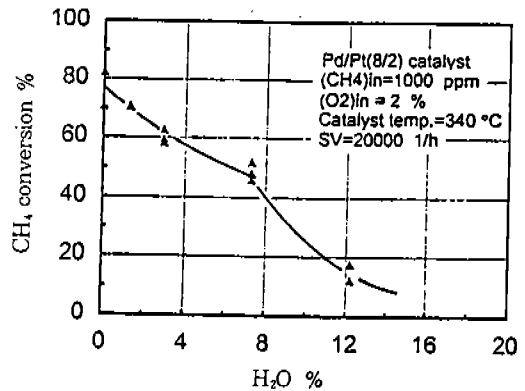


Fig.14 Effect of H₂O on CH₄ conversion ratio

서 전기기로 열열화한 촉매의 열화시간에 대한 메탄의 정화율을 나타낸 결과이다⁵⁾. 종래의 Pd 촉매의 경우 4시간의 열열화 시간에서 메탄의 정화능이 급격히 저하하며, 그 이상의 시간에서는 서서히 저하하는 경향을 보이고 있다. 한편, Lanthanoid 조촉매를 첨가한 촉매는 800°C 정도의 열열화 조건에는 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

6. 배기가스 중 공존성분의 영향

천연가스 자동차의 배기 중에 포함 되어 있는 각종 성분이 메탄의 정화능에 미치는 영향에 대하여 검토를 행하였다⁶⁾. 여기서는 공존성분 중 NO, CO, H₂O, O₂, CO₂ 등에 대하여 검토를 하고 있다. 그림 13, 14에 NO, H₂O의 결과 예를 각각 나타낸다. 여기서는 NO, H₂O는 메탄의 정화율에 크게 영향을 미치지만, 그외의 CO, CO₂ 성분은 영향을 미치지 않는다는 것을 밝히고 있다.

7. 맺음말

천연가스 자동차의 배출가스 정화특성은 가솔린보다 우수하며 대기오염물질이 전반적으로 매우 낮아 천연가스 자동차의 저공해성을 확인할 수 있다. 이를 위한 촉매개발 기술에서는 Pd촉매가 메탄의 산화에 유리하며, 촉매구조는 Single-bed 보다 Dual-bed type이 메탄의 정화율에 유리하다는 것을 알았다. 각종 배기성분의 공존영향에서는 공존하는 NO_x, H₂O가 메탄의 산화반응을 억제하는 요인으로 작용함을 알았다. 그리고, 천연가스 전용촉매는 초기 내구성이 급격히 저하하는 특성이 있는데, 이는 Lanthanoid 조촉매를 사용하므로써 개선의 가능성을 보이고 있다.

현재 남은 과제로서, 엔진측에서는 좁은 λ-window 영역에 들어갈 수 있는 공연비제어와 λ-window를 확대할 수 있는 제어가 필요하며, 촉매측에서는 새로운 물질의 개발로 λ-window 영역을 확대할 수 있게함과 동시에 촉매의 내구성을 확보하는 기술이 필요할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Sakai, T., Choi, B.C., Osuga, R., Ko, Y. and Kim, E., Unburned Fuel and Formaldehyde Purification Characteristics of Catalytic Converters for Natural Gas Fueled Automotive Engine, SAE Paper No.920596.
2. Choi, B. C., Sakai, T., Characteristics of Formaldehyde Formation from Catalytic Reaction of Methane in the Presence of NO, SAE Paper No. 942008.
3. Subramanian, S., Kudla, R.J. and Chattha, M.S., Treatment of Natural Gas Vehicle Exhaust, SAE Paper No. 930223.
4. White, J.J., Carroll, J.N., Liss, W.E., Brady, M.J., Burkmyre, W.M. and Church, M., Natural Gas Converter Performance and Durability, SAE Paper No.930222.
5. Choi, B.C., Sakai, T., Characteristics of Methane Oxidation Reaction on Pd/Al₂O₃ Catalysts Loaded with Lanthanoid, The 11th Internal Combustion Engine Symposium (Japan), 1933-7.
6. 최병철, 유재경, 손건석, 임승욱, 이귀영, 메탄의 촉매반응에 영향을 미치는 인자, 한국자동차공학회 94년 추계학술대회, 94-11.
7. Park, P., Yoo, S. and Jeong, C., Evaluation of 3-Way Catalytic Converters for the Reduction of CH₄ in the Exhaust Stream of a CNG Fueled Vehicles, 6th IPC,1993.
8. Sakai, T., Kim, E. and Choi, B.C., Effect of Lambda Control Characteristics on Exhaust Emission of a CNG Engine Equipped with Three-Way Catalyst System, J-SAE 9433632, 1994.
9. Einang, P., Valberg, I and Gausen, H, Emission Optimized Lean Burn Gas Engine Using Electronic Control System, The 3rd Binnual Int. Conf. & Exhi. on Natural Gas Vehicles, 1992.