

FTIR법에 의한 천연가스자동차 배기의 촉매반응특성 분석

Analysis of Catalytic Reaction Characteristics of NGV Exhaust Gas by FTIR Spectroscopy

최 병 철*, 김 영 길*, 임 명 택*
B. C. Choi, Y. K. Kim, M. T. Lim

ABSTRACT

FTIR spectroscopy, useful technology for simultaneous and continuous measurement of the various components of the automotive exhaust gas, is utilized to investigate catalytic reaction characteristics of methane and a few unregulated exhaust emissions of NGV. Major findings are (1) catalytic reaction characteristics of methane measured in unsteady states of varying temperature are similar to those measured in steady states, (2) about 24 % of NO was oxidized to NO₂ as soon as they encounter catalysts, (3) study of formaldehyde suffers from difficulties in measurement due to the proximity in wavenumber of formaldehyde and methane, and requires an analyzer of higher resolution and accuracy than used in this study.

주요기술용어 : Catalyst(촉매), Natural Gas(천연가스), Methane(메탄), Exhaust Gas(배출가스), Catalytic Reaction(촉매반응), FTIR(푸리에변환적외선분광법)

1. 서 론

천연가스자동차는 석유계의 대체연료를 이용하는 저공해자동차로서 그 입지를 확보해 가고 있다. 이와 같은 결과는, 천연가스 자동차가 엔진기술 뿐만 아니라 배기후처리 기술¹⁻⁴⁾에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔기 때문이라 할 수 있다.

현재 자동차의 배출가스의 저감 대상 성분에는 미국의 LEV(Low Emission Vehicle) 법규의 규

제대상물질인 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 질소산화물(NO_x) 및 포름알데히드(HCHO)가 있다. 이들 성분의 측정에는 주로 HC가 FID, CO가 NDIR, NO_x가 CLD를 사용하여 연속 측정을 하고 있으며, 포름알데히드는 DNPH법⁵⁾을 사용하고 있으나 연속측정은 불가능하다. 이들 분석법의 단점은 각 성분마다 별개의 검출기를 사용하여야 한다는 것과 NO_x의 경우는 NO, NO₂, N₂O 등과 같이 개별의 성분을 동시에 분석할 수 없다는 점이다. 그리고, 천연가스자동차를 포함한 모든 자동차의 배기에는 상기의 규제 대상물질 이외에도 독성이

* 정회원, 전남대학교 공과대학 기계공학과

나 지구환경의 오염정도가 불명확한 미량의 물질이 많이 포함되어 있다.⁶⁾ 천연가스자동차가 보다 저공해자동차로서 입지를 확보해 나가기 위해서는 규제대상물질의 촉매반응 특성뿐만 아니라 미규제물질의 촉매에서의 생성 및 반응특성을 명확히 해야 할 필요가 있다.

최근 FTIR(Fourier Transform Infrared) Spectroscopy(이하 FTIR로 칭함)가 자동차 배기의 측정에 응용되기 시작하고 있다.⁷⁻⁹⁾ FTIR의 특징은, 한 개의 검출기로 규제 대상물질 뿐만 아니라 미규제대상의 미량물질까지 동시에 연속 분석할 수 있다는 것이다.

본 연구에서는 이러한 특징을 가진 FTIR을 이용하여 천연가스자동차 배기성분의 촉매반응 특성과 미량성분의 생성특성을 조사하였다.

2. 실험장치 및 방법

모델가스 촉매반응 실험장치는 대기압 고정충 반응장치로, 그림 1에 나타낸 것과 같이 가스공급부, 예열부, 촉매반응부 및 가스분석장치로 구성되어 있다. 유통가스인 질소(N₂), 산소(O₂), 메탄(CH₄), 일산화탄소 및 일산화질소(NO) 등은 임의의 농도로 고압가스용기로부터 공급하였다.

공급가스는 질량유량 조절기에 의해 유량이 조절되어 예열부에서 380K까지 가열되어 촉매반응부에 들어가 반응 후에 배출된다. 촉매반응부는 내

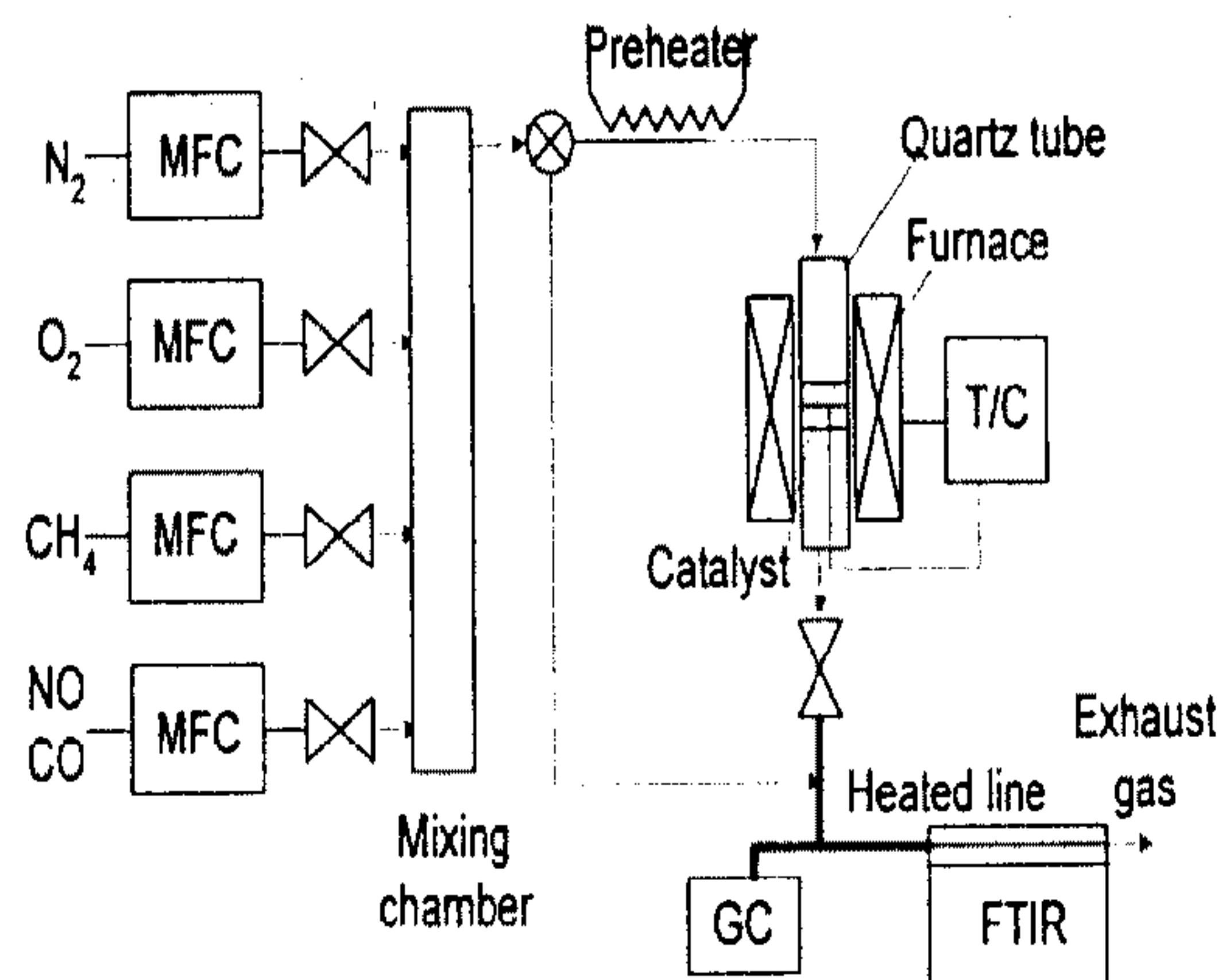


Fig.1 Experimental setup of catalytic reaction

경 15mm, 길이 380mm의 석영관으로 제작하였으며, 그 내부는 촉매를 고정할 수 있는 구조로 되어 있다. 반응부의 촉매온도는 반응부의 전기로의 가열에 의해 조절하였다. 촉매온도는 촉매 중심부에 직경 0.5mm의 K 시쓰(sheath)형 열전대를 삽입하여 측정하였다. 가스성분은 촉매 반응부의 입구 및 출구에서 측정하였다. 정상상태의 실험 중 메탄은 FID(Flame Ionization Detector)가 부착된 가스크로마토그래프(Shimadzu제), 포름알데히드는 R-FID가 부착된 가스크로마토그래프(Shimadzu제)를 이용하였다. 그리고 비정상상태의 실험은 FTIR(Bio-Rad제)을 이용하여 CH₄, NO, NO₂, N₂O, HCHO, H₂O, CO₂를 동시에 측정하였다. FTIR의 동작 메카니즘 도해를 그림 2, 상세 사양을 표 1에 각각 나타낸다.

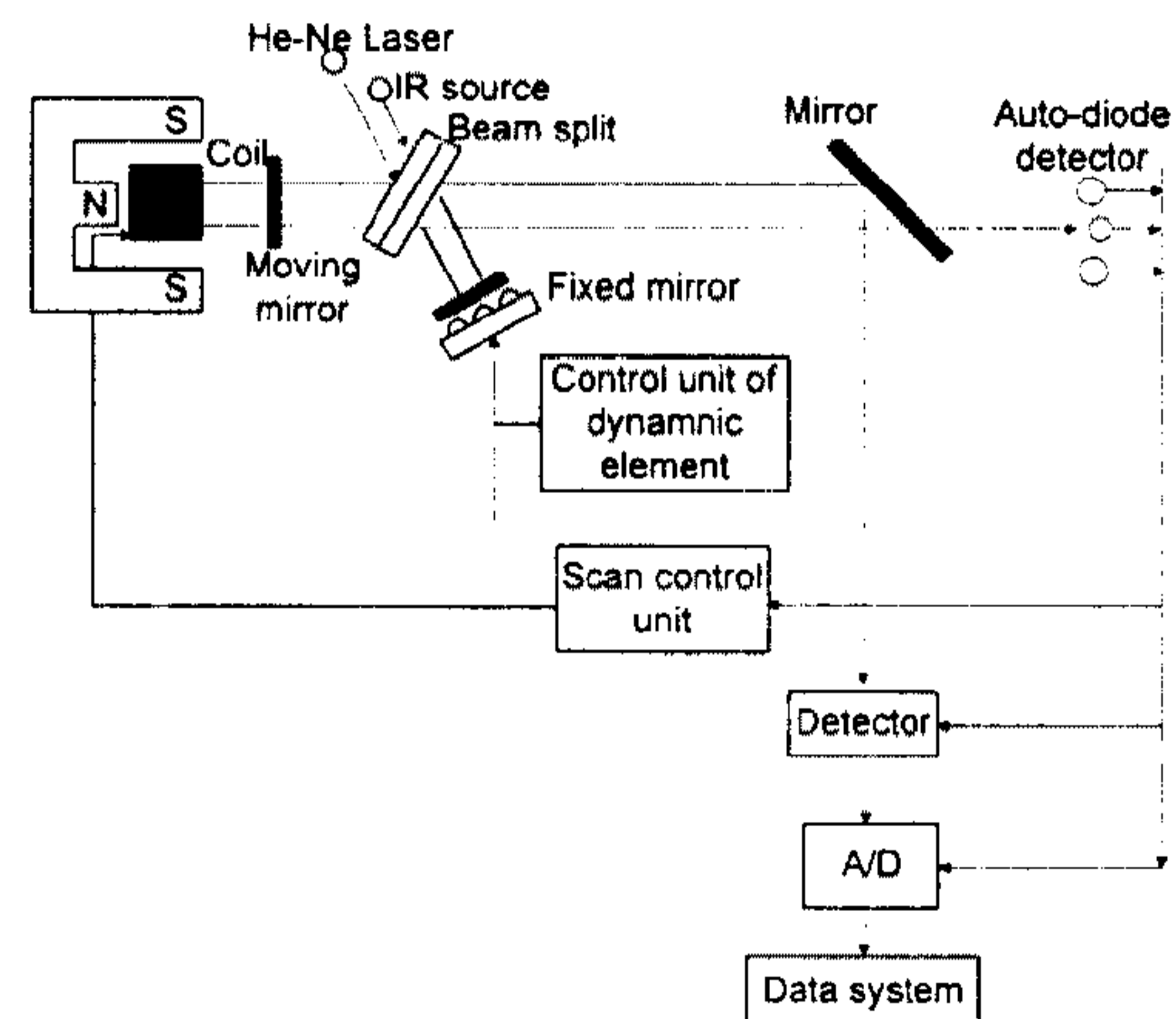


Fig.2 Schematic diagram of FTIR system

Table 1 FTIR specification

간섭계	60도 입사 마이켈슨형
측정방식	Step scan
광원	Mid-IR(수냉 세라믹)
파수범위	5000-400 cm ⁻¹
파수정밀도	0.01cm ⁻¹
최고분해능	0.25cm ⁻¹
Scan speed	64scan/sec at 16cm ⁻¹
변조주파수	0.25-125Hz
시간분해능	2.5 μsec-30sec

정상상태의 촉매반응실험시 촉매의 온도상승률은 약 5°C/min이며, 촉매의 온도가 소정의 실험 조건에서 30분간 안정된 후 배기의 농도를 측정하였다. 측정은 분석의 재현성을 확보하기 위하여 동일 조건에서 3회 실시하였으며, 실험시 분석의 재현성은 ±5%정도이다.

본 연구에서 사용한 촉매는 자동차용으로 사용되고 있는 코디에라이트(cordierite) 담체에 γ - Al_2O_3 를 washcoat하고 Pd/Pt(5/1), 1.8g/L를 남지한 것이다. 촉매의 셀은 모노리스(monolith)형으로 62mesh/cm²이다.

촉매는 석영반응관에 넣어 500°C의 수소분위기에서 한 시간 환원처리한 후 실험에 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 정상상태의 촉매반응 특성

그림 3은 정상상태에서 촉매온도에 따른 메탄의 정화율 특성을 나타내고 있다. 실험조건으로 각 성분의 촉매의 입구에서 농도는, 메탄이 900ppm, 산소가 1.5%, NO가 0, 500, 1,500, 5,000ppm이며, SV=20,000 1/h의 경우이다. NO가 공존하지 않는 경우 700K에서의 정화율이 75%인데 반하여, 500ppm 공존하므로써 30%까지 급격히 저하하고 1,500ppm에서는 20%, 5,000ppm에서는 15%까지 정화율이 저하하고 있다. 이는 이러한 현상은 NO가 공존하면 NO가 먼저 촉매의 표면에 흡착하여 메탄의 산화반응을 방해하기 때문이다.⁴⁾

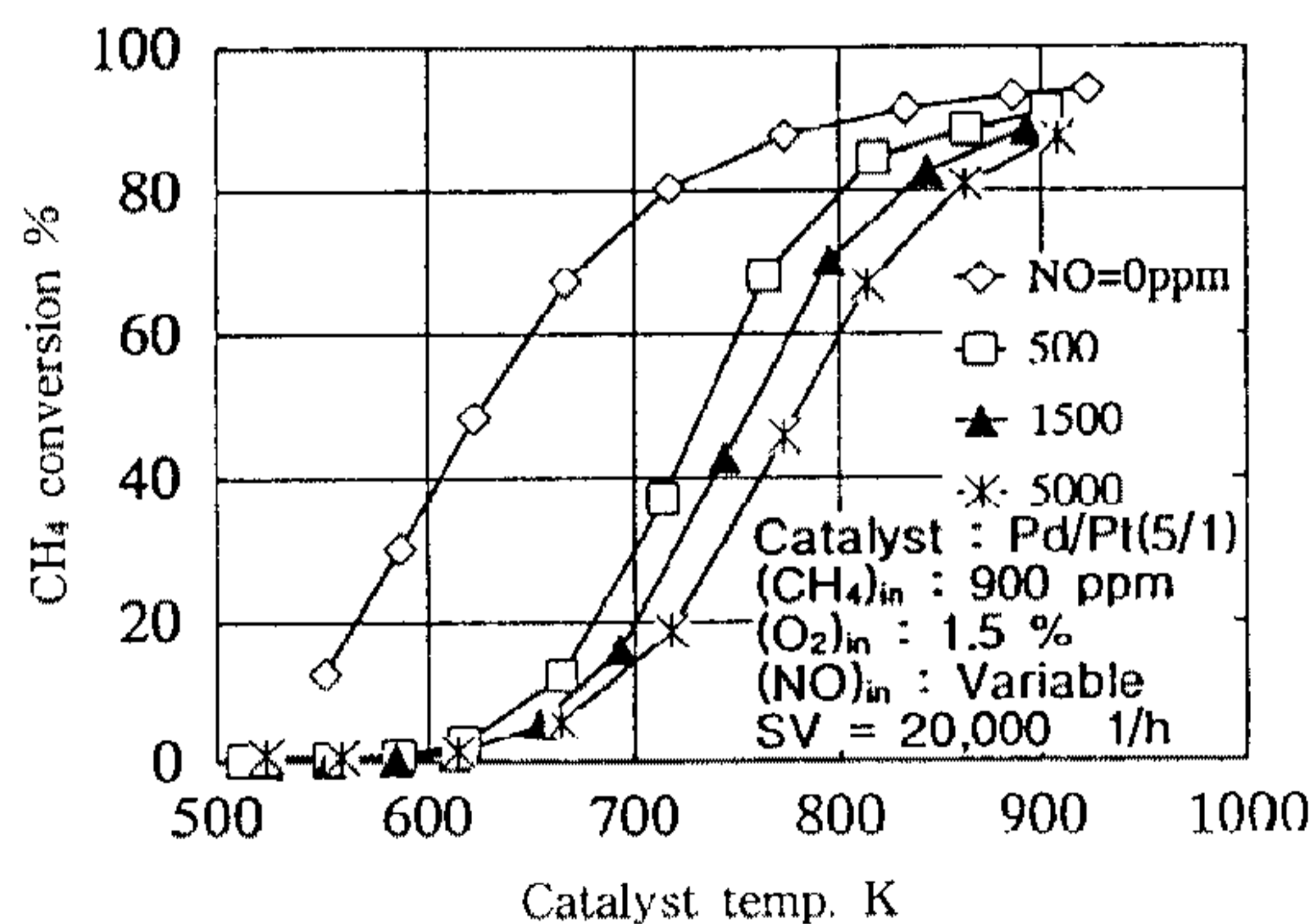


Fig.3 CH₄ conversion efficiency in presence of NO

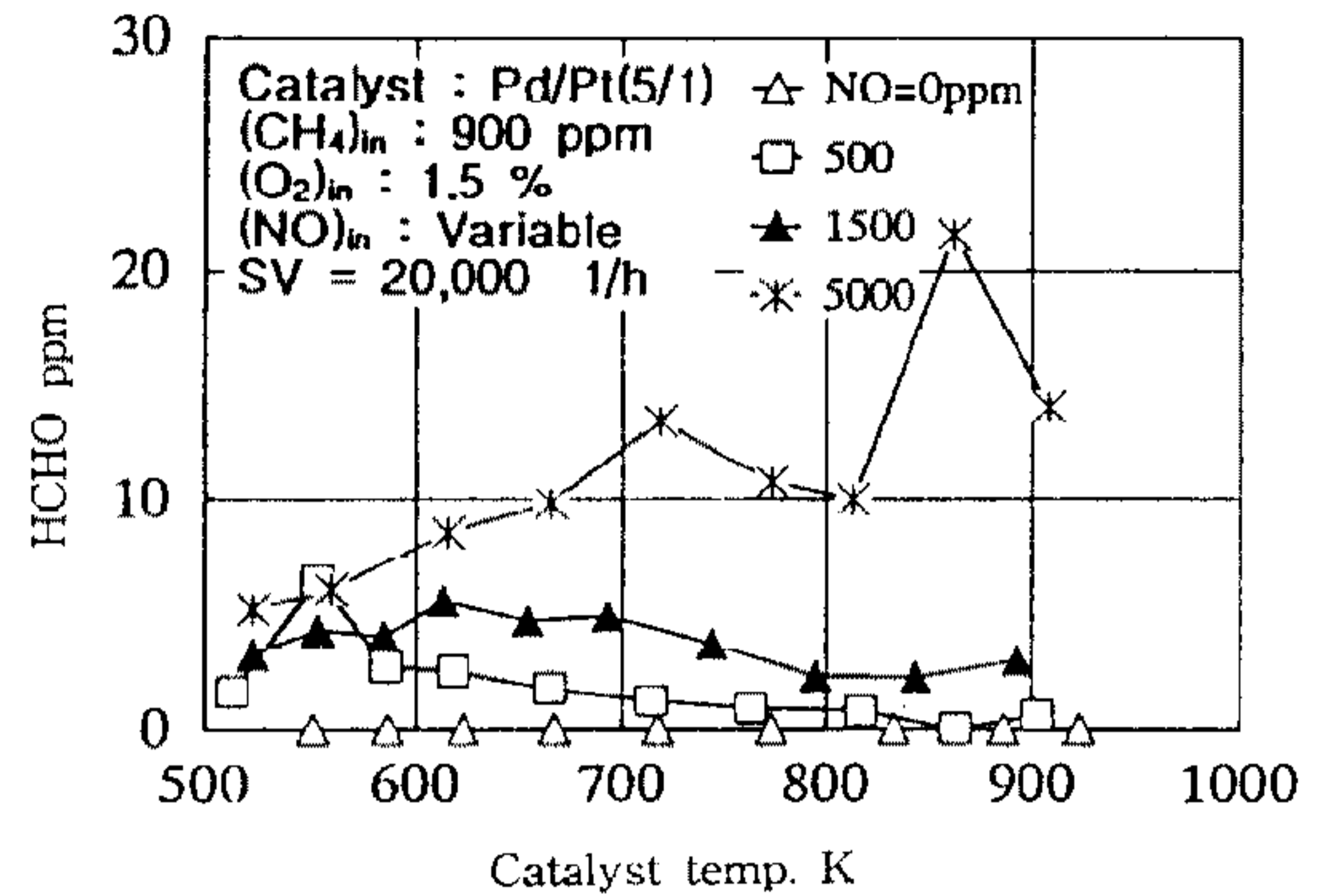


Fig.4 Characteristics of the formaldehyde formation in presence of NO

그림 4에는 메탄의 촉매 산화반응시 NO가 공존할 경우 생성되는 포름알데히드의 농도변화를 나타내고 있다. 공존하는 NO의 농도가 증가할수록 생성되는 포름알데히드의 농도도 증가함을 알 수 있다. 이 때에 포름알데히드의 생성에 영향을 미치는 성분으로는 NO 이외에 어떠한 것이 있는지 혹은 NO가 어떠한 경로를 통해 포름알데히드의 생성에 영향을 미치는지는 명확히 밝혀지지 않고 있다.

촉매반응에서 특정성분이 유해물질을 생성하거나 정화시키는 현상을 조망할 경우, 정상상태의 실험에서와 같이 각 성분마다 다른 검출기의 측정기를 사용하여 측정하기보다는 한 측정기로 여러 성분을 동시에 분석할 수 있는 측정법이 요구된다. 이러한 특성에 적합한 측정법이 FTIR법이라고 할 수 있다.

3.2 비정상상태의 촉매반응 특성

(1) 표준가스에 의한 FTIR의 검증

측정 성분가스의 농도 검증은 표준가스의 FTIR 흡수스펙트럼의 강도와 비교하여 실시하였다. 그림 5는 최고분해능 0.25cm⁻¹의 FTIR에서 메탄 1,808ppm의 흡수스펙트럼이다. 흡수스펙트럼이 나타나는 파수범위는 3,200-2,850cm⁻¹이며, 파수 3,010cm⁻¹에서 최대치의 흡수스펙트럼 강도 약 1.25를 나타내고 있다.

질소산화물 표준가스의 흡수스펙트럼을 그림 6~8에 나타낸다. 그림 6은 NO 929ppm의 결과로 흡수스펙트럼이 나타나는 파수 범위는 1,960-1,780cm⁻¹

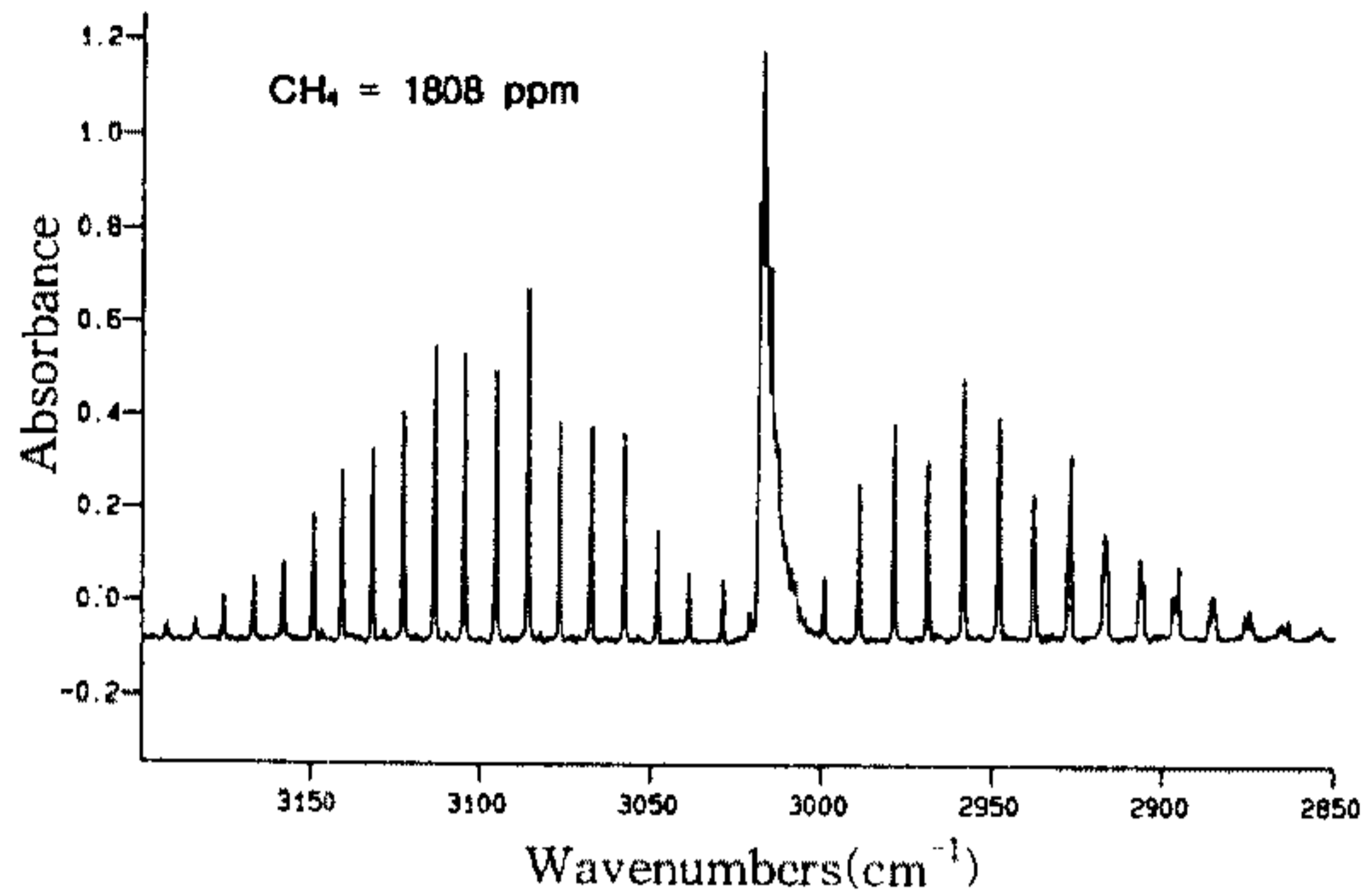


Fig.5 Calibration spectrum of CH₄ gas standard

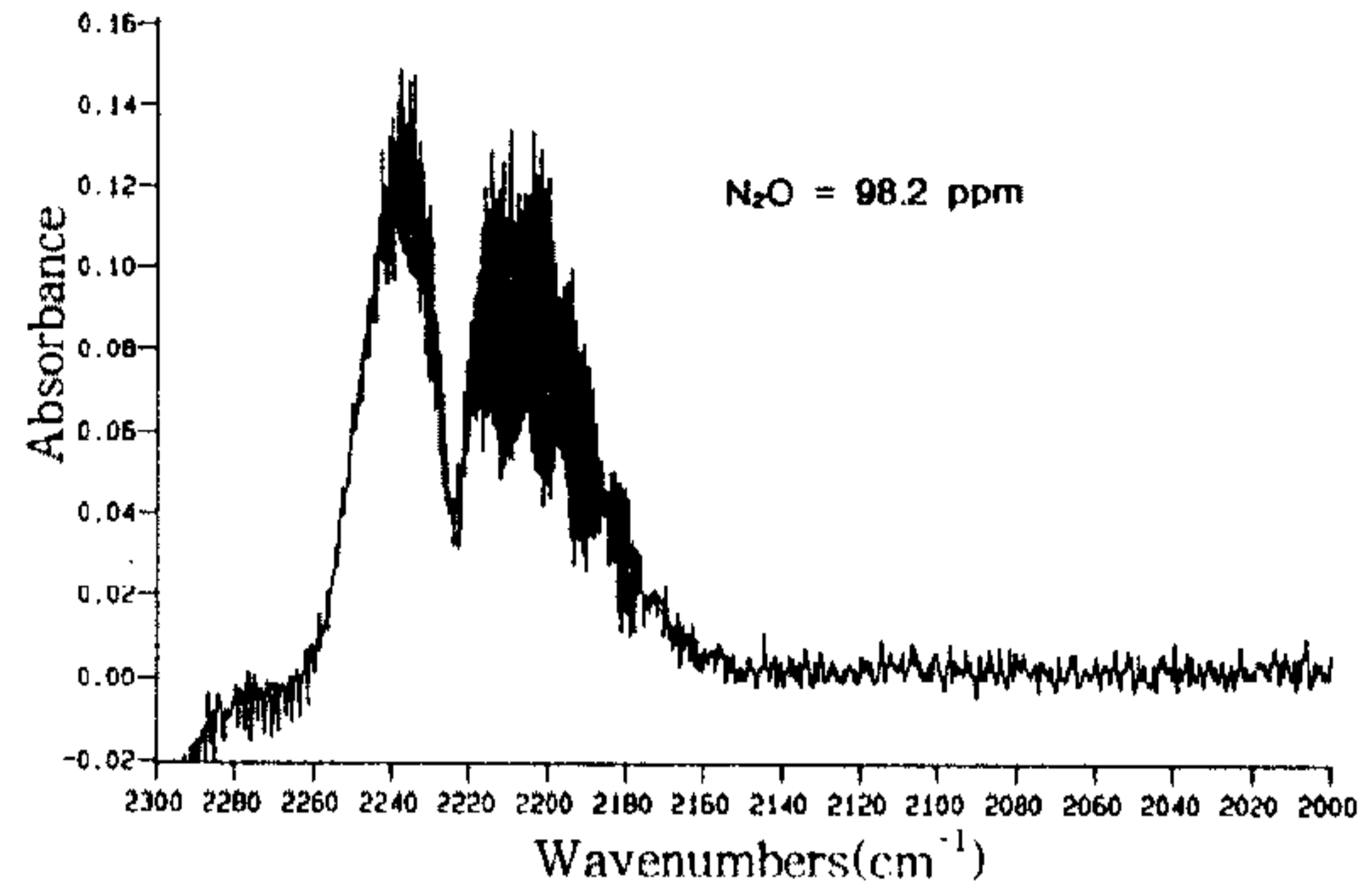


Fig.8 Calibration spectrum of N₂O gas standard

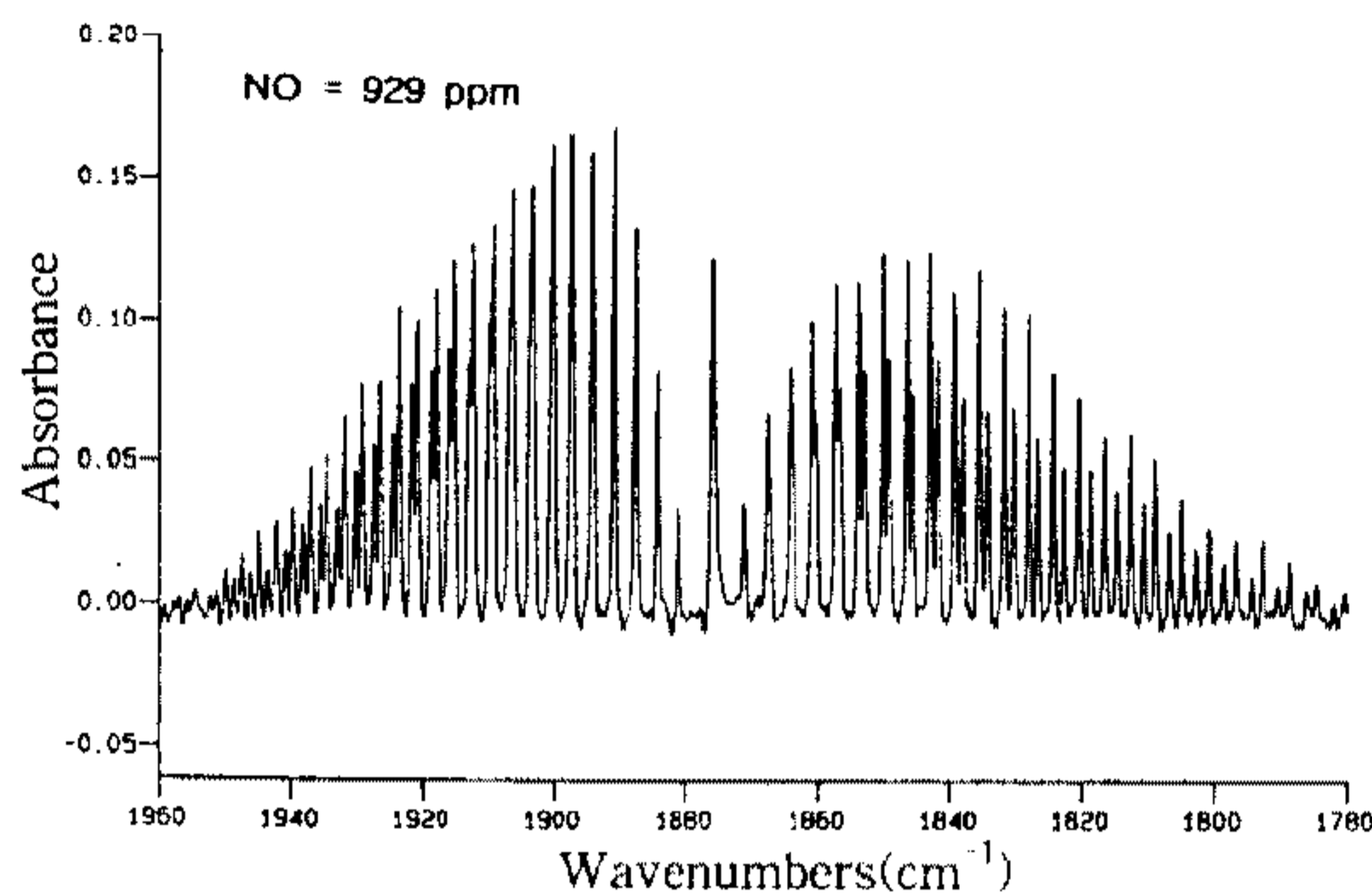


Fig.6 Calibration spectrum of NO gas standard

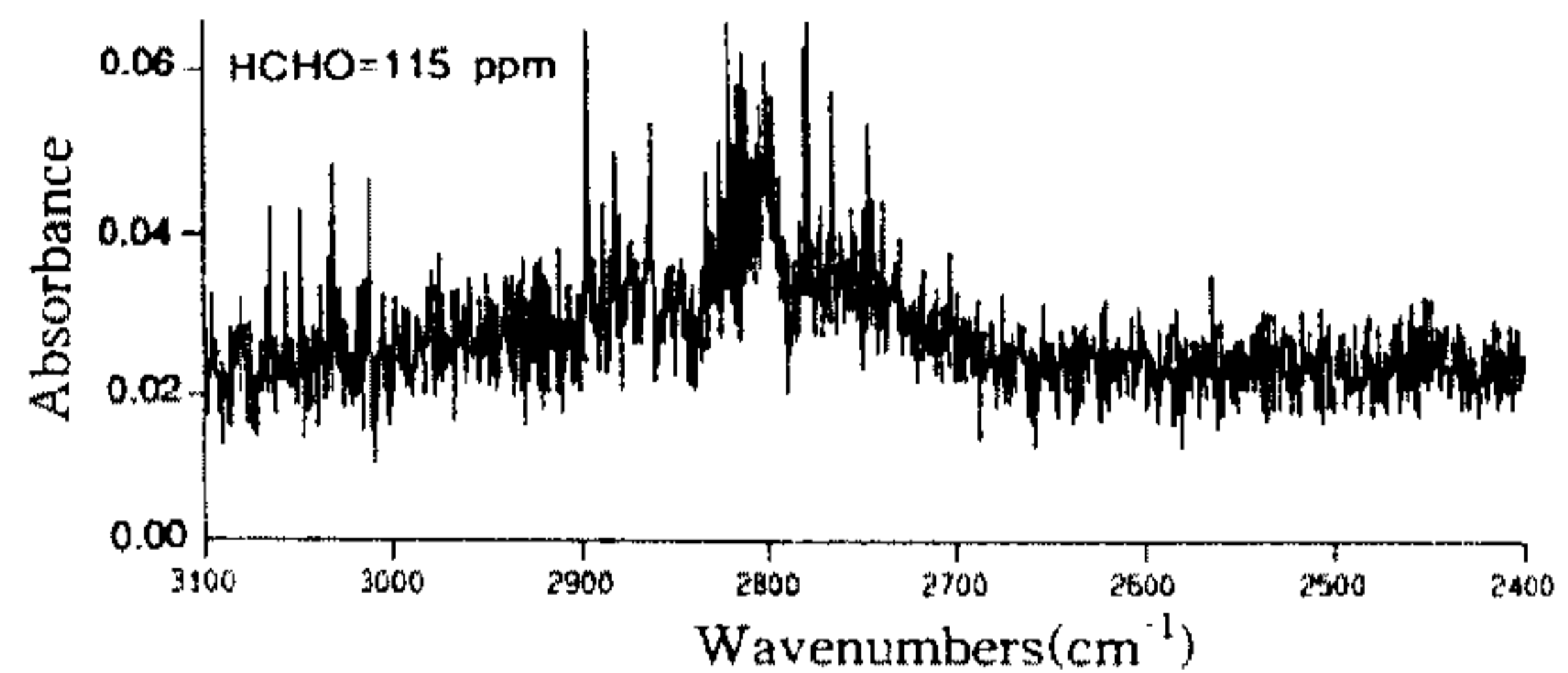


Fig.9 Calibration spectrum of HCHO gas standard

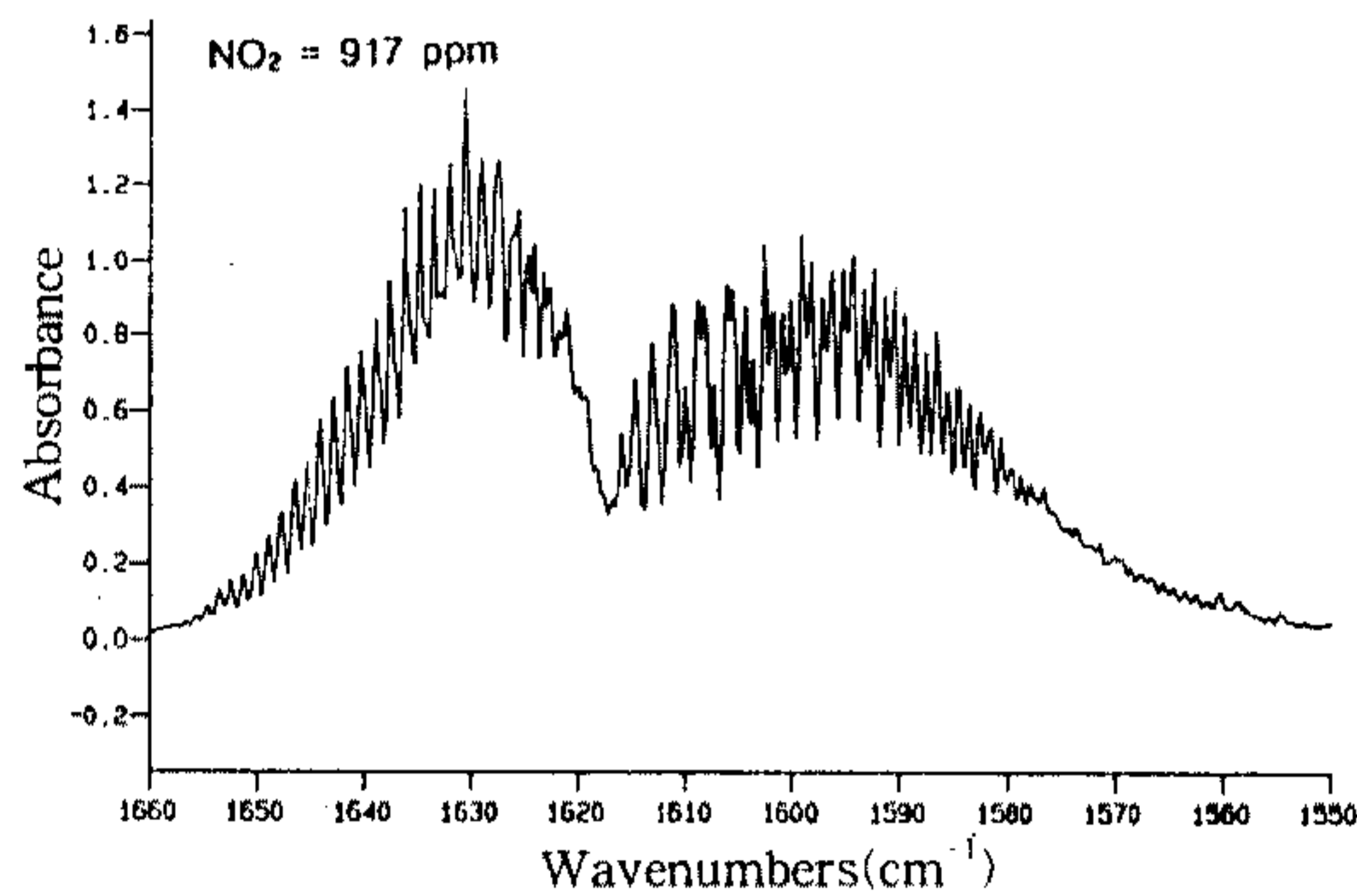


Fig.7 Calibration spectrum of NO₂ gas standard

이며, 파수 $1,890\text{cm}^{-1}$ 에서 최대 흡수스펙트럼의 강도는 0.18이다.

그림 7은 NO₂ 917ppm의 결과로 흡수스펙트럼이 나타나는 파수범위는 $1,660\text{--}1,560\text{cm}^{-1}$ 이며, 파수 $1,630\text{cm}^{-1}$ 에서 최대 흡수스펙트럼의 강도는 약 1.5이다. 그림 8은 N₂O 98.2ppm의 결과로 흡수스펙트럼이 나타나는 파수 범위는 $2,300\text{--}2,160\text{cm}^{-1}$

이며, 파수 $2,240\text{cm}^{-1}$ 에서 최대 흡수스펙트럼의 강도는 0.17이다.

그림 9는 포름알데히드 115ppm의 결과로 흡수스펙트럼의 신호가 나타나는 파수범위는 $3,100\text{--}2,600\text{cm}^{-1}$ 이며, 파수 $2,905\text{cm}^{-1}$ 에서 최대 흡수스펙트럼의 강도는 0.062로 낮게 나타나고 있다. FTIR은 FID 및 NDIR과 거의 동등한 linearity를 확보하고 있으므로⁹⁻¹⁰⁾, 본 실험에서는 표준가스의 농도를 측정가스의 농도보다 높은 것을 선택하였다.

(2) 촉매반응실험 결과

모델가스 실험장치에서 천연가스 자동차 배기에 상용하는 소정의 혼합가스를 공급하고 촉매의 온도를 그림 10과 같이 상승시키면서 FTIR을 이용하여 각종 배기성분을 측정하였다. 비정상상태의 실험조건으로는 메탄의 농도가 500ppm, 산소가 1.5%, NO가 5,000ppm, SV=20,000l/h의 조건이다. 사용한 촉매는 정상상태와 동일한 Pd/Pt(5/1), 1.8g/L 담지량의 촉매이다.

그림 11은 배기성분이 촉매반응을 할 경우 경과 시간에 대한 전영역의 파수범위($4,000\text{--}800\text{cm}^{-1}$)에

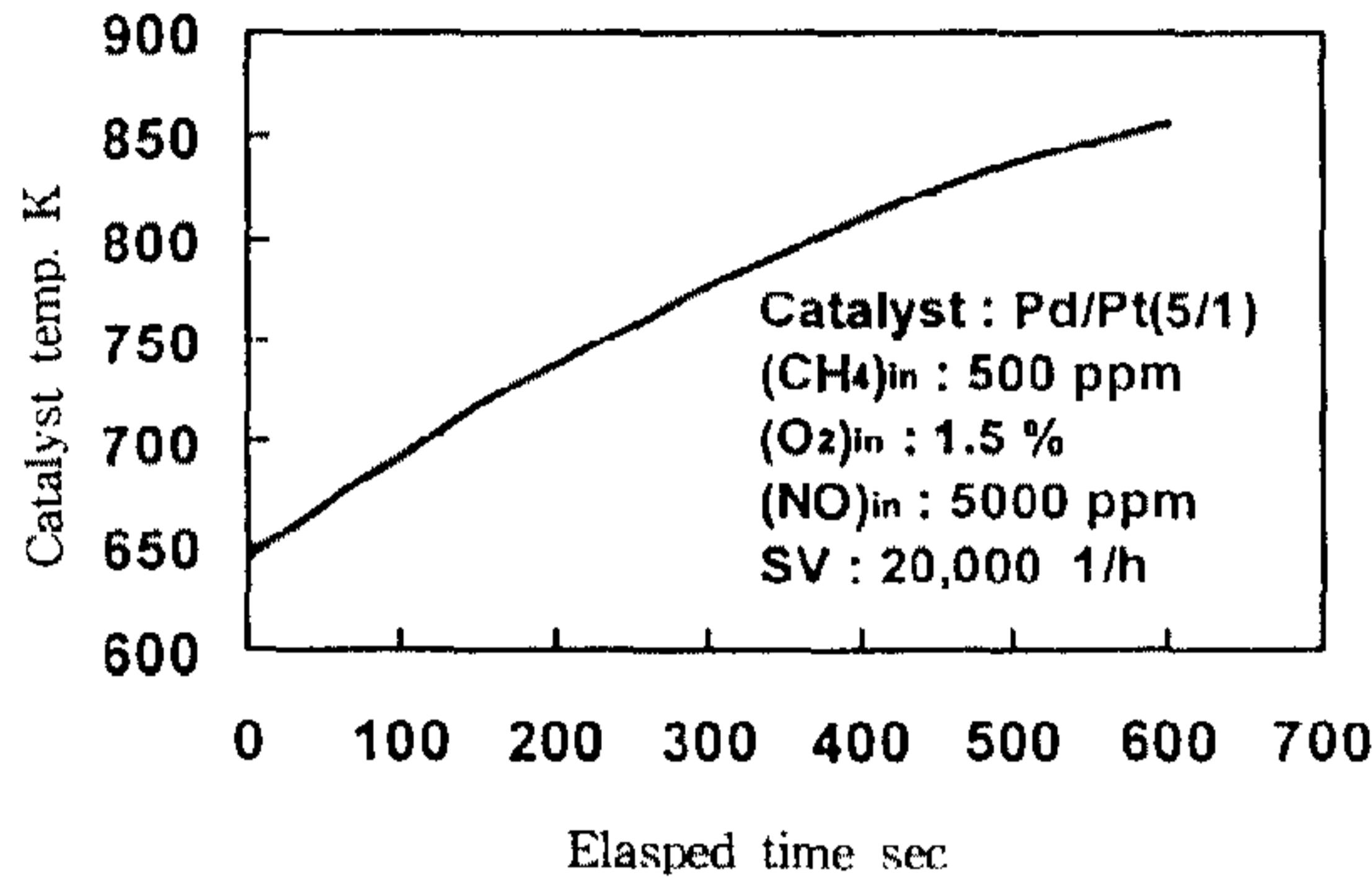


Fig.10 Temperature profile during transient catalytic reaction

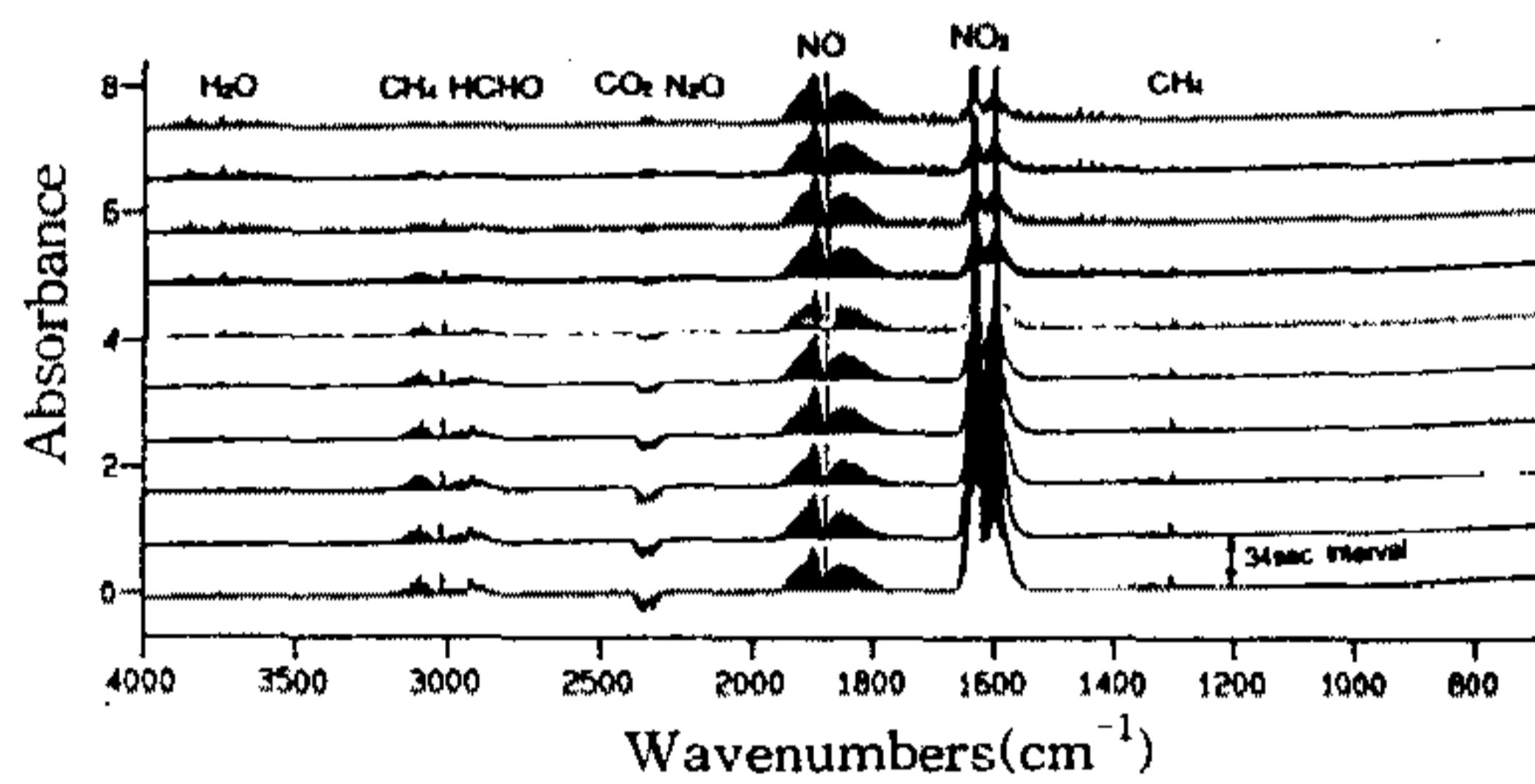


Fig.11 Catalytic reaction spectra during transient reaction

서 스펙트럼의 강도를 나타내고 있다. 실제 데이터 획득 시간(scan)은 6.8초 간격이지만, 여기에 나타낸 결과는 5 scan(34초) 간격으로, 맨 아래쪽이 반응시작시의 결과이며 그 후 34초 간격으로 그 변화정도를 나타내고 있다.

검출된 H₂O의 흡수스펙트럼은 3,750cm⁻¹ 부근에서 나타나고 있으며, 시간이 경과할수록 농도가 높아지고 있다. 파수 3,000cm⁻¹ 부근의 메탄은 경과시간에 따라 흡수 스펙트럼의 강도가 낮아지는 현상이 보이며, 포름알데히드는 메탄과 스펙트럼이 중복되어 정확한 현상을 볼 수 없다. 파수 2,300cm⁻¹ 전후의 CO₂의 농도는 경과시간에 따라 높아지는 현상이 나타나고, N₂O도 CO₂ 직전의 파수범위에서 나타나 있다. 파수 1,900cm⁻¹ 근처범위에서 NO가, 1600cm⁻¹ 근처범위에서 NO₂의 변화가 나타나고 있다. 그리고 파수 1300cm⁻¹ 근처범위에서 다시 메탄의 흡수스펙트럼이 나타나고 있다.

그림 12는 배기가스의 촉매반응시 메탄의 반응

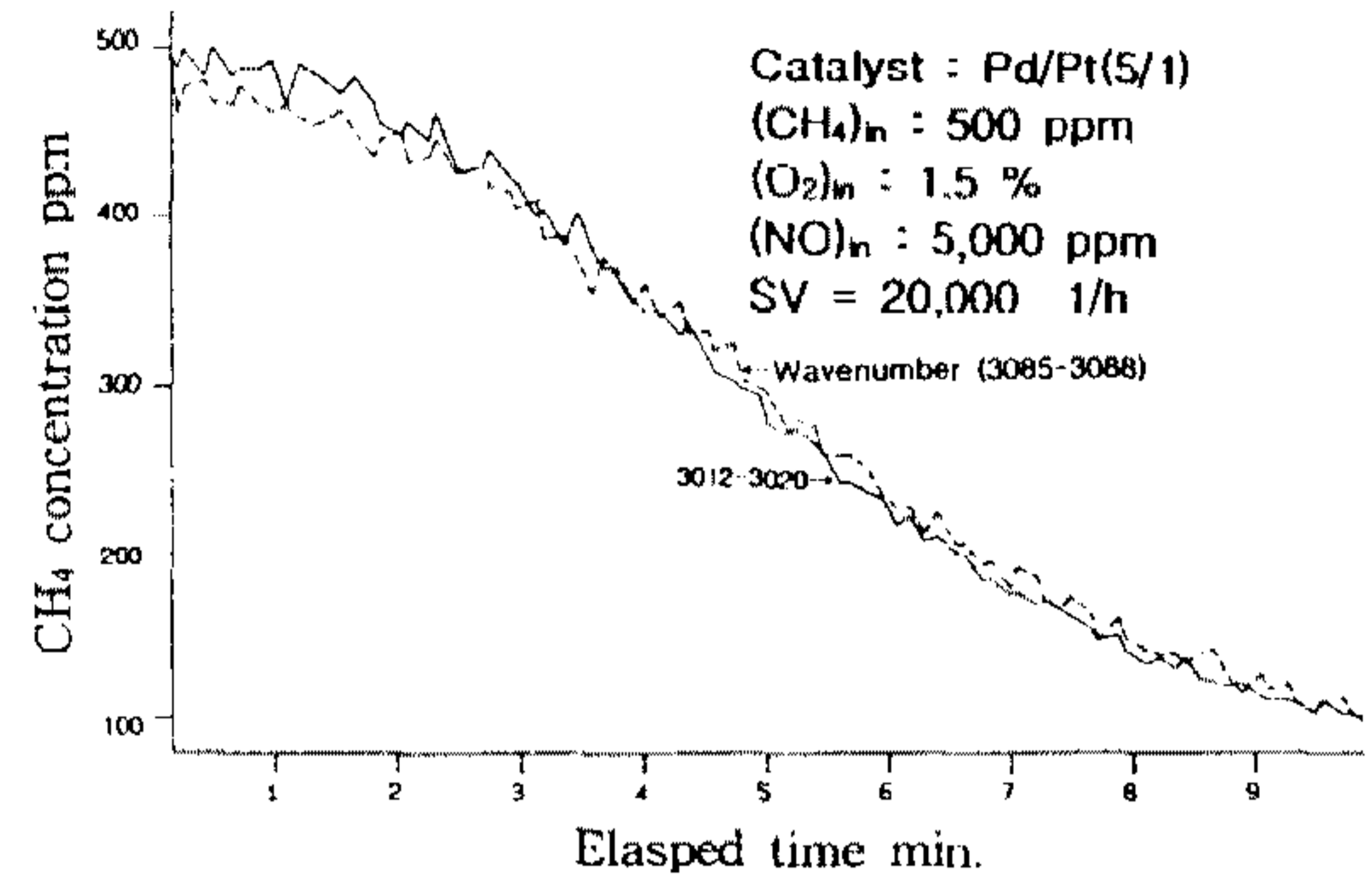


Fig.12 Methane concentration values during transient catalytic reaction

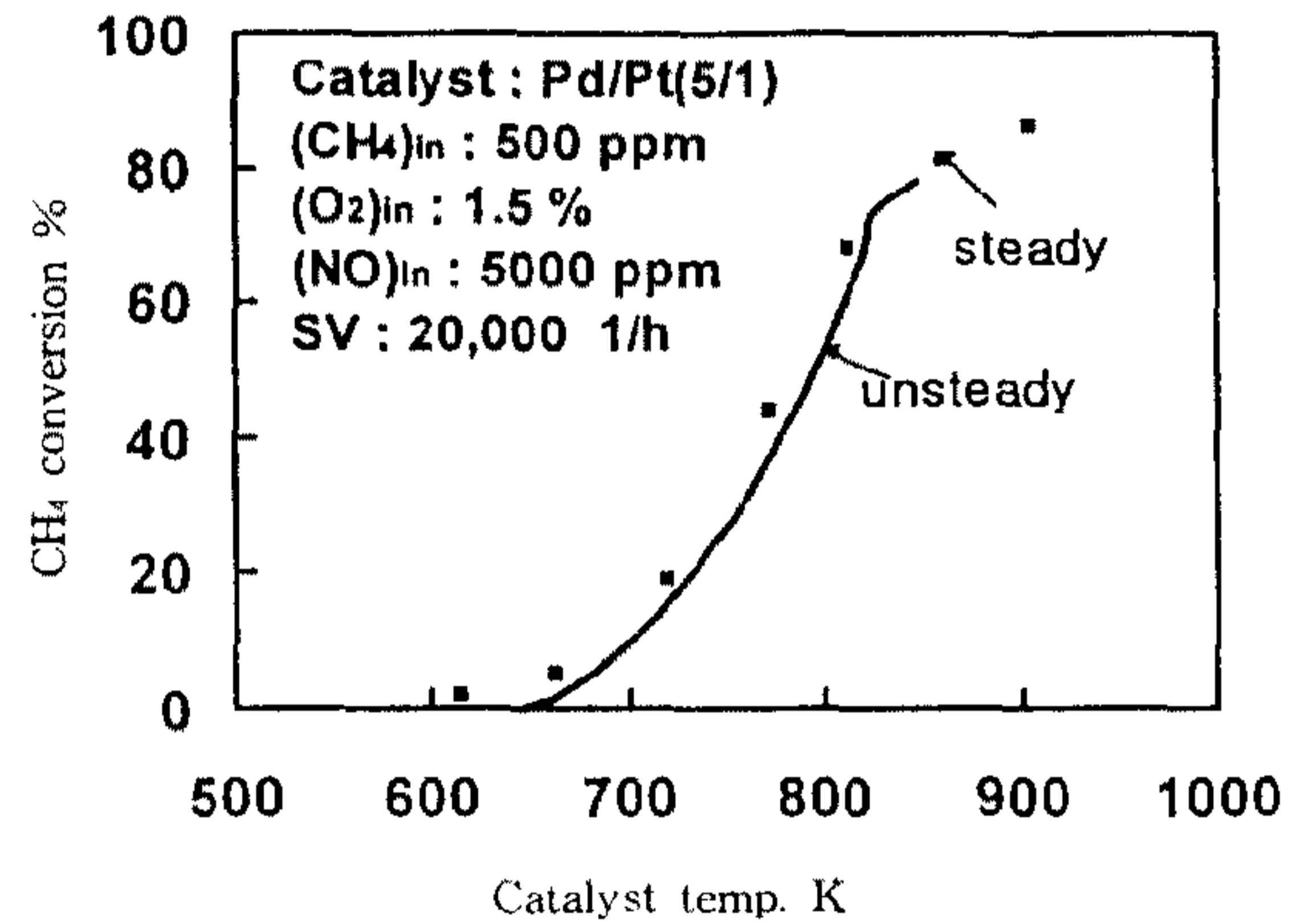


Fig.13 Methane conversion efficiency vs catalyst temperature

특성을 나타낸 것으로, 메탄의 파수영역 중 3,085-3,088cm⁻¹ 및 3,012-3,020cm⁻¹ 두 범위를 중심으로 경과시간에 따라 연속적으로 메탄농도의 변화를 나타낸 결과이다. 초기의 500ppm의 메탄이 촉매에서 반응하여 약 9분 후에 100ppm 이하로 저하하고 있다.

그림 13에는 촉매온도변화에 따른 촉매에서의 메탄의 정화율을 나타낸다. 이 결과는 앞의 정상상태에서의 촉매반응실험과 동일한 조건(CH₄+O₂+NO(5,000ppm))의 정화율과 비교하면 거의 유사하다. 이와 같이 메탄의 촉매에서의 산화반응특성은 정상상태에서나 비정상상태에서의 특성이 유사하다는 것을 알 수 있다.

그림 14에는 메탄의 산화반응에서 생성된 수증기의 농도를 경과시간에 대해 나타낸다. 수증기를

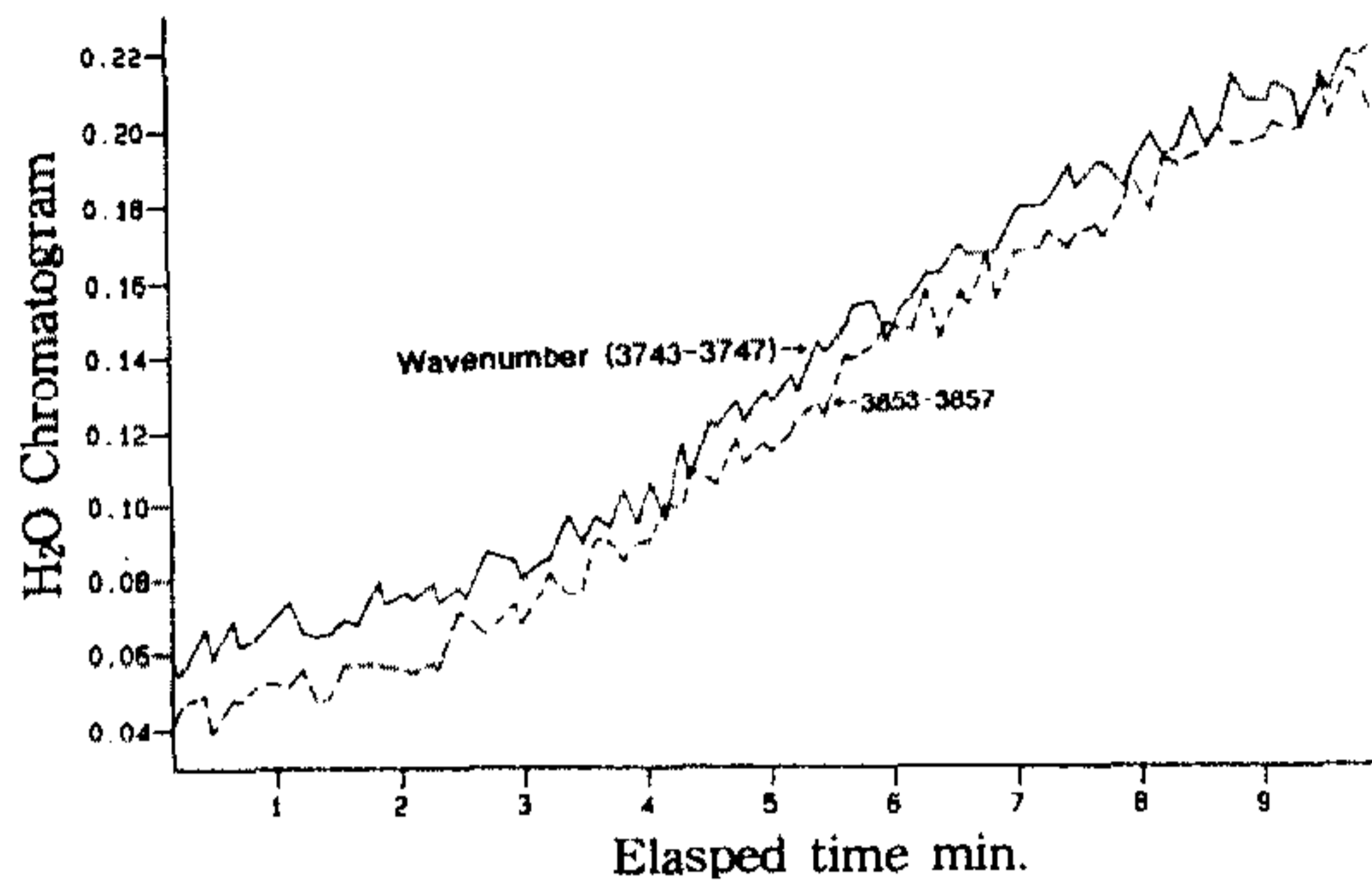


Fig.14 Water vapor chromatogram during transient catalytic reaction

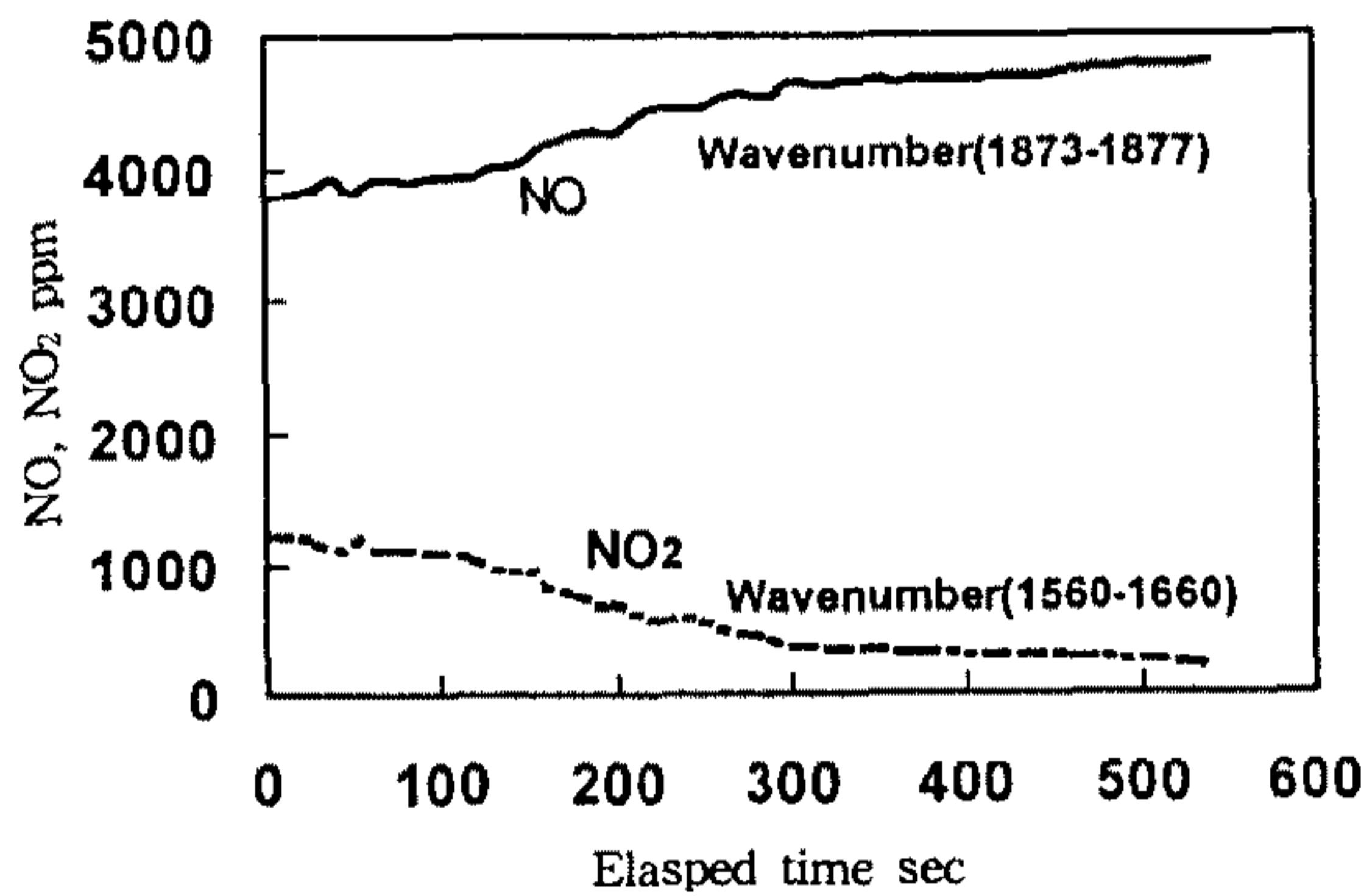


Fig.15 NO, NO₂ concentration values during transient catalytic reaction

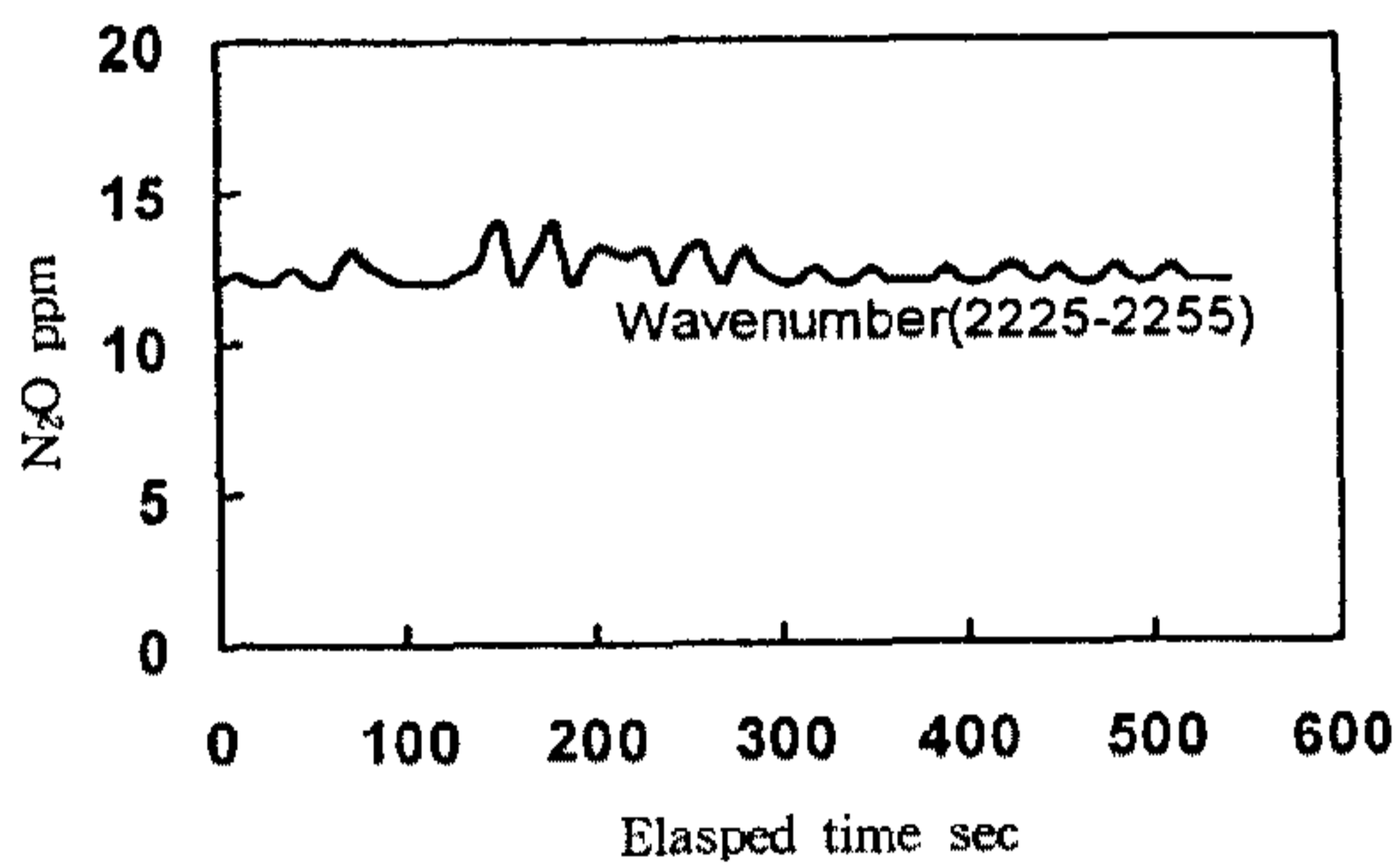


Fig.16 N₂O concentration values during transient catalytic reaction

나타내는 파수범위는 $3743-3747\text{cm}^{-1}$ 과 $3,853-3,857\text{cm}^{-1}$ 의 범위이다. 수증기의 농도를 표준농도로 보정하지 못하여 chromatogram으로 나타내었다. 그림 13의 결과에서 메탄이 경과시간 9분에서 약 400ppm 산화 반응한 것으로 보아, $\text{CH}_4 +$

$2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 의 메탄의 완전산화 반응식으로부터 같은 시간에서 수증기의 농도는 약 800ppm이 배출되고 있다는 것을 추산할 수 있다. 경과시간에 대한 CO_2 (파수범위 $2,353-2,356\text{cm}^{-1}$)의 농도는 실험 개시 후 약 3분부터 농도가 증가하는 경향을 chromatogram으로 확인할 수 있었다.

그림 15 및 그림 16은 촉매반응에서 질소산화물 농도의 변화를 나타낸 결과이다. 그림 15는 파수범위가 $1,873-1,877\text{cm}^{-1}$ 의 NO와 $1,560-1,660\text{cm}^{-1}$ 의 NO_2 농도변화를 경과시간에 대하여 나타낸 것이다. 초기에 NO 5,000ppm이 촉매에 들어가서 곧바로 NO는 약 3,790ppm 정도로 줄어들고 그 대신 NO_2 가 약 1,200ppm 배출되고 있다. 이와 같이 NO는 산화분위기의 촉매반응에서 전체의 약 24%가 바로 산화되어 NO_2 로 변화한다는 것을 알 수 있다. 그리고 시간이 경과하여 약 300초까지 NO의 농도는 증가하고, NO_2 의 농도는 감소하여 간다. 경과시간 300초에서 촉매의 온도는 약 780K 정도로 이 때 메탄의 반응율도 50% 이상에 도달하는 시간이다. 이와 같은 현상은 촉매의 온도가 상승하여 메탄의 산화반응의 활성화 분위기로 되어 NO가 촉매에서 산화하는 빈도가 줄어들기 때문인 것으로 추측된다.

그림 16은 그림 15와 동시에 파수의 범위가 $2,225-2,255\text{cm}^{-1}$ 의 N_2O 농도를 측정된 결과로서, 촉매반응에서 N_2O 가 약 13ppm이 배출되고 있음을 나타내고 있다.

정상상태의 촉매반응 실험에서 메탄의 산화반응 과정 중 NO가 공존하면 포름알데히드가 생성된다는 사실을 알았다. 그림 17, 18은 비정상상태의 촉매반응실험에서 이 현상을 확인하기 위하여 포름알데히드를 측정된 결과이다.

그림 17은 파수범위 $2940-2850\text{cm}^{-1}$ 에서 포름알데히드의 흡수스펙트럼을 나타내고 있다. 이 범위는 그림 5의 메탄의 흡수스펙트럼의 파수범위와 중복되는 영역으로 10ppm 전후의 포름알데히드를 판별하기에는 어려움이 있다. 그러나, 포름알데히드의 흡수스펙트럼이 파수 $2,905-2,935\text{cm}^{-1}$ 범위에 있다고 가정하여 이 영역에서 경과 시간에 대한 chromatogram을 그림 18에 나타낸다. 이 영역의 파수범위에서 chromatogram이 그림 12와

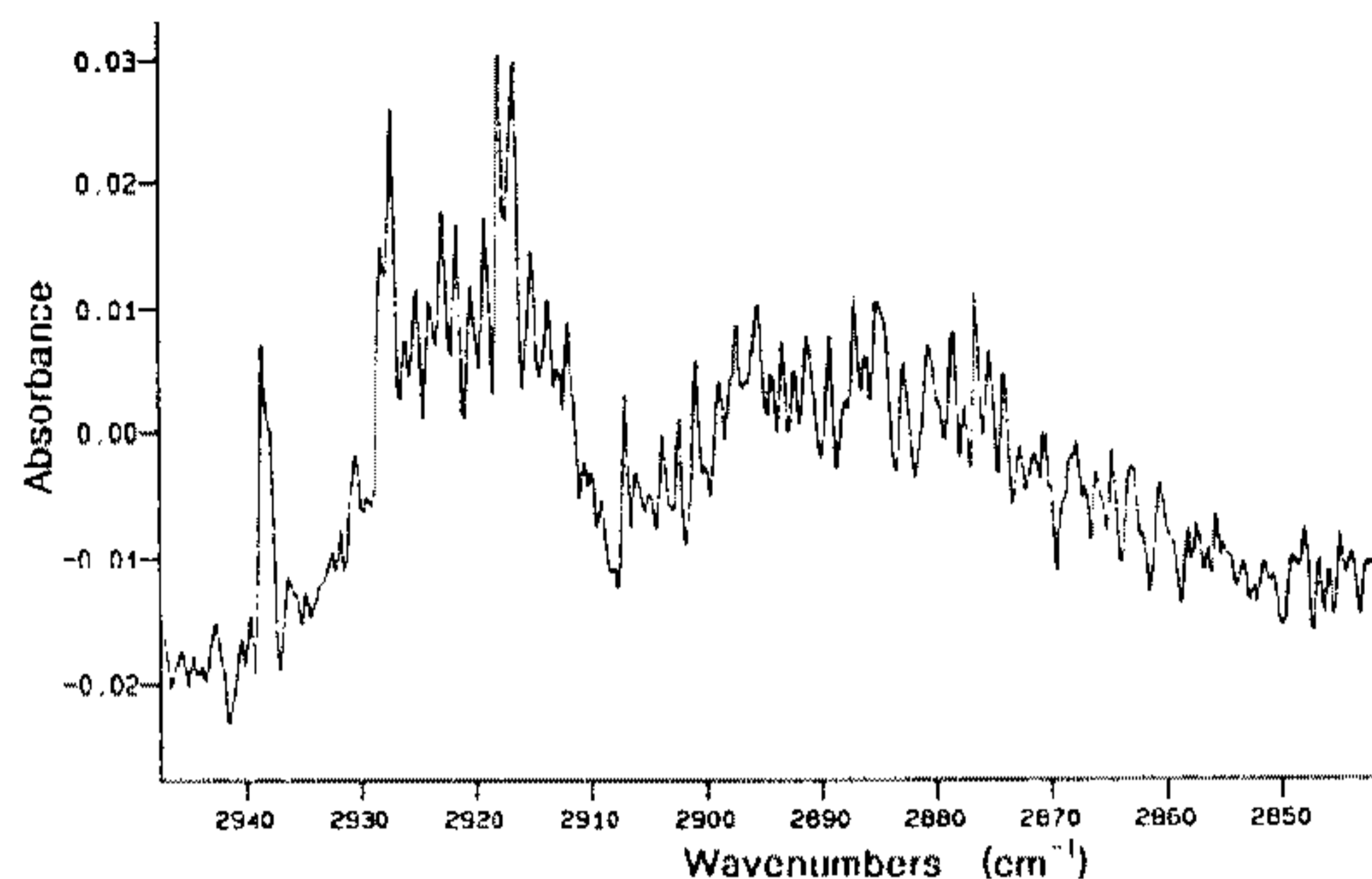


Fig.17 Formaldehyde spectrum during transient catalytic reaction

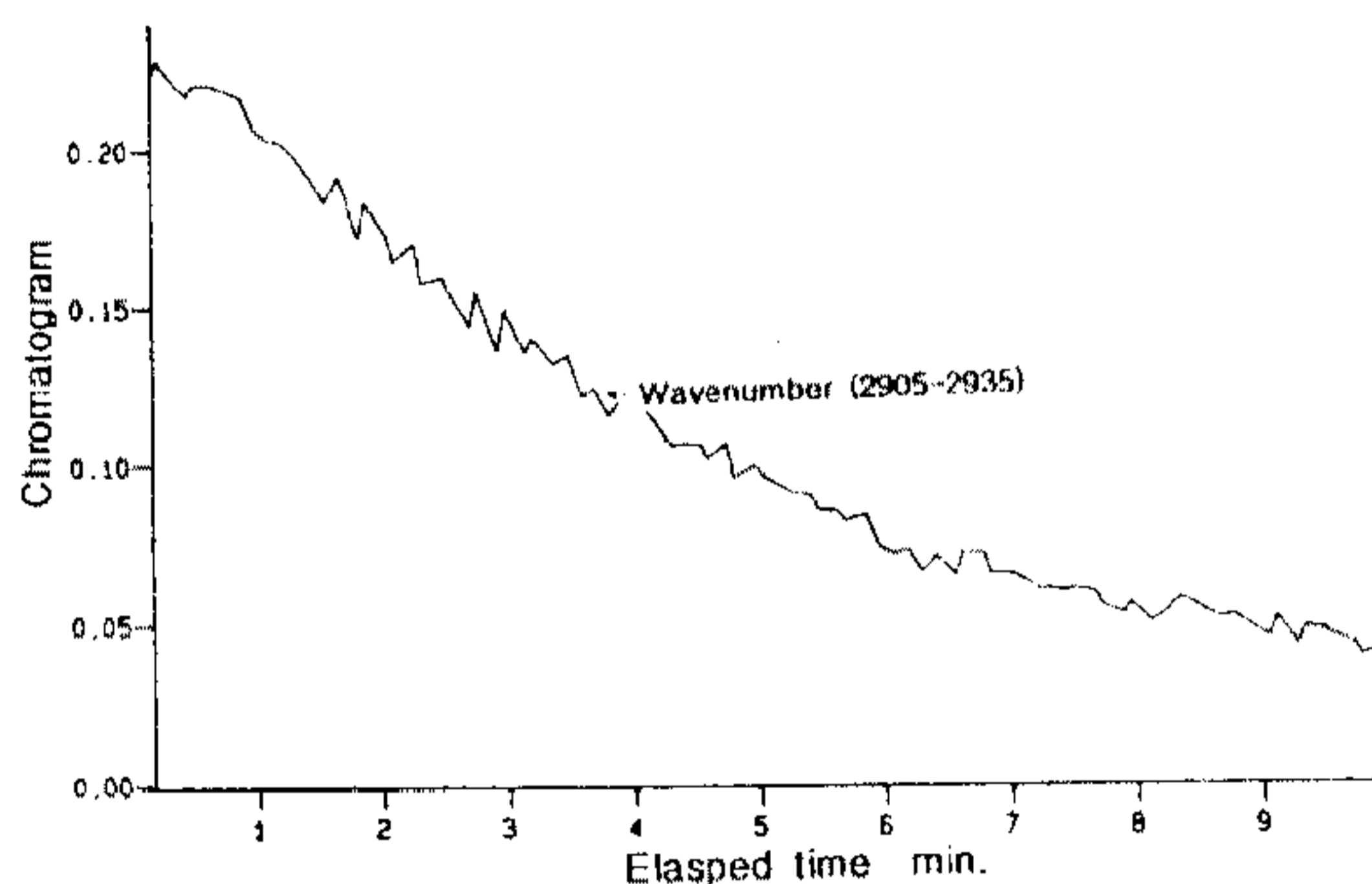


Fig.18 Formaldehyde chromatogram during transient catalytic reaction

같이 반응 시작에서 최대치를 내고 있는 것으로 판단하여 전술한바와 같이 메탄의 영향이 큰 것으로 생각할 수 있다. 따라서, FTIR에 의해 메탄의 촉매반응에서 포름알데히드의 생성특성을 파악하는데 있어서 포름알데히드와 메탄의 파수범위가 중복되어 측정이 곤란하므로, 보다 높은 파수의 분해능과 고정도의 FTIR이 요구된다.

4. 결 론

FTIR spectroscopy를 이용하여 천연가스 자동차 배기성분의 촉매반응 특성과 미규제성분 일부의 생성특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) FTIR에 의해 연속측정한 비정상상태의 메탄 촉매반응특성은 정상상태의 결과와 유사하였다.

- 2) 비정상상태에서 NO는 촉매에 유입하는 동시에 산화하여 약 24%가 NO₂로 변한다.
- 3) 촉매반응에서의 N₂O의 생성은 전 반응영역에서 약 13ppm이 배출되었다.
- 4) 포름알데히드와 메탄의 파수범위가 중복되어 포름알데히드의 생성특성을 파악하기 곤란하므로, 보다 높은 파수의 분해능과 고정도의 FTIR이 요구된다.

후 기

본 연구는 1996년도 전남대학교 자동차연구소의 학술연구비 지원으로 수행되었다.

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. Subramanian, S., Kudla, R.J. and Chaittha, M.S., Treatment of Natural Gas Vehicle Exhaust, SAE paper No. 930223.
3. Choi, B.C. and Sakai, T., Characteristics of Methane Oxidation Reaction on Pd/Al₂O₃ Catalysts Loaded with Lanthanoid, The 11th Internal Combustion Engine Symposium, Japan, pp. 651~656, 1993.
4. Choi, B.C. and Sakai, T., Characteristics of Formaldehyde Formation from Catalytic Reaction of Methane in the Presence of NO, SAE paper No. 942008.
5. Kachi, H., Akiyama, K. and Tsuruga, F., Analytical Method for Aldehyde Emissions from Methanol Engines in 2,4-Dinitrophenylhydrazones Form Using a Glass Capillary Column, JSAE Review, Vol. 9, No. 2, 1988.
6. Koike, N., Suzuki, H. and Odaka, M.,

- Emission Behaviors of Unregulated Matter from Cold Start Catalyst Equipped Vehicles with FTIR Method, J-SAE 9733251, 257-260, 1997.
7. Roberts, J.P. and Lowry, S.R., Modal Measurements of Some Important NMOG Species by FTIR Spectroscopy, SAE paper No. 940739.
 8. Adachi, M, Yamagishi, Y. Inoue, K, Automotive Emission Analyses using FTIR Spectrophotometer, SAE paper No. 920723.
 9. Lowry, S.R., Robert, J., Linder, J. and Munday, D., The Measurement of Exhaust Emissions from Oxygenated Fuel Blends by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, SAE paper No. 950220.
 10. Klebba, R.E., Lowry, S.R. and Timmerman, G., A Comprison of FTIR Spectroscopy with Traditional Analyzers for Enhanced Inspection and Maintenance Testing, SAE paper No. 950219.