



## 수소-CNG 혼소연료 차량에서의 메탄 저감을 위한 산화촉매에 관한 연구

†이응재 · 심경실 · 양재춘 · 김태민

(주)이엔드디 기술연구소

(2013년 8월 2일 접수, 2013년 9월 27일 수정, 2013년 9월 27일 채택)

### Studies of Methane Oxidation Catalyst on H<sub>2</sub>-CNG Mixed Fuel Vehicles

†Ung-Jae Lee · Kyung-Sil Shim · Jaechun Yang · Tae-Min Kim

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

(Received August 2, 2013; Revised September 27, 2013; Accepted September 27, 2013)

#### 요약

수소와 CNG를 혼합한 HCNG는 CNG에 비해 연소효율이 높고 보다 친환경적인 연료로 CNG 엔진의 다음 단계의 엔진으로 각광받고 있으며, 수소시대의 가교역할을 할 것이라 전망된다. 2014년 EURO-6의 도입으로 CNG 및 HCNG 차량에서 발생하는 메탄가스에 대해서도 규제가 이루어질 전망이다. 본 연구에서는 HCNG 엔진의 배기가스 중 메탄가스를 저감하기 위한 메탄산화촉매를 다루었다. 메탄산화촉매의 장시간 운전에 따른 내구성 및 메탄산화양상 등에 대해 연구했으며, 이 때 촉매의 화학적인 현상을 분석하기 위해 촉매의 중요한 인자인 귀금속 분산도, 비표면적 변화 등을 촉매 활성과 연계하여 연구하였다.

**Abstract** - HCNG engine is performed as a future engine because of high combustion efficiency and eco-friendly property, and is predicted to a bridge of hydrogen vehicles. As EURO-6 regulation is due to be applied in 2014, consolidated regulations of methane gas that is exhausted from CNG and HCNG vehicles will come into effect. In this studies, methane oxidation catalyst is introduced to remove methane gas from HCNG emissions. Methane oxidation efficiency on catalyst was studied when it is driven long time. And characterization like metal dispersion, surface area was performed to investigate the correlation of catalyst efficiency and characteristics.

**Key words** : HCNG, aftertreatment, catalyst, methane oxidation

#### 1. 서론

CNG 자동차의 수요는 꾸준히 증가하며 또한 가파르게 증가하여 세계적으로 현재 1,320만대가 운행중이며 이로 인한 환경개선 효과 또한 매우 탁월한 것으로 보고되고 있다. CNG 자동차는 환경친화적인 연료인 천연가스를 사용하기 때문에 PM (Particulated matters) 발생이 없고, 반응성탄화수소(NMHC) 및 일산화

탄소(CO)의 배출량이 매우 적다. 또한, 전자제어엔진, 희박연소 등의 신기술로 NOx의 배출량을 최대한 억제한다. 특히, 소음·진동이 매우 적어 승차감이 좋고, 주행성능과 연비는 기존차와 비교해도 손색이 없으며, 옥탄가가 가솔린보다 높아(옥탄가 130정도)엔진 효율이 높다. Table 1.에는 자동차 연료별 배출가스 발생현황을 백분율 단위로 나타내었다.

수소와 CNG를 혼합한 HCNG 연료는 수소의 첨가로 높은 연소효율을 기대할 수 있으며 기존 차량을 개조하여 이용이 가능하고 CNG infra를 활용할 수 있어 그 부가가치를 더욱 개선시킬 수 있을 것으로 예상된다.

†Corresponding author: formom@endss.com

Copyright © 2013 by The Korean Institute of Gas

또한 온실가스 배출량은 CNG 대비 3~5% 적게 배출되며, 질소산화물 역시 2% 적게 배출된다. 하지만 메탄의 경우 CNG 연료에 비해 적게 배출되지만 디젤 차량 대비 66배 정도 배출되어 그에 대한 저감이 필수적이다. 메탄은 지구온난화지수가 이산화탄소에 비해 21배 커 점차 필수 감축대상으로 여겨지고 있다.

우리나라도 환경부에서는 대기 개선과 산업경쟁력 제고를 위해 '자동차 배출 허용기준 개선방안'을 발표했다. Table 2.의 개선안에 따르면 경유차는 유럽 수준과 동일한 배출 허용기준(EURO-6)이 2014년부터 적용된다. 대형 경유차에는 나노입자 수와 암모니아 기준도 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.

## II. 이론

### 2.1. 메탄산화 난이도

메탄의 자연발화온도는 537°C로서 CNG 엔진의 배기가스 온도범위에서는 자연발화되지 않는다. 하지만 메탄산화촉매를 사용함으로써 메탄의 제거온도를 350°C까지 낮추어 CNG 엔진의 배기 온도범위에서 메탄의 제거가 가능하다. Fig. 1.에 CNG 차량의 실작동 온도대비 메탄이 자연산화되는 온도영역을 나타내었다.

### 2.2. 메탄산화반응

디젤엔진에 사용되는 산화촉매와 마찬가지로 CNG 엔진에도 귀금속 기반의 촉매가 산화를 촉진하는 역할을 한다. 통상 사용하는 Platinum 계열 귀금속중 일

Table 1. Emissions by fuels

구분	경유	휘발유	천연가스	LPG
PM <sub>10</sub>	100	10	2	2
NO <sub>x</sub>	100	20	15	25
CO	20	100	25	45
HC	90	100	35	45
CO <sub>2</sub>	90	100	80	80

Table 2. Activation energy of methane oxidation

Temp. (K)	Reaction order			E <sub>a</sub> (kJ/mol)
	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	
598	0.7	-0.9	0.2	125
863	0.6	0	0	32
973	0.6	-0.1	-0.1	125

Table 2. Regulations of vehicles

차종	기준	EU·미국		국내도입
		E	U	
경유차 (대형)	EURO-6 도입 나노입자개수 신설 암모니아 신설	E	신차 : '13. 1. 기준: '14. 1.	신차 : '14. 1. 기준: '15. 1.
		U		
경유차 (소형)	EURO-6 도입 나노입자개수 신설	E	신차 : '14. 9. 기준: '15. 9 (1,305kg 이하)	신차 : '14. 9. 기준: '15. 9 (1,305kg 이하)
		U		
휘발유차	직접분사(GDI)엔진 입자상물질(PM) 신설	미	신차 : '14. 1. 기준: '15. 1.	신차 : '14. 1. 기준: '15. 1.
		국		
	증발가스 강화 (2.0→1.2g/test)	미	신차 : '04. 1. 기준: '05. 1.	신차 : '14. 1. 기준: '15. 1.
천연가스 버스	EURO-6 도입(13%강화) 메탄 기준 신설 암모니아 기준 신설	E	신차 : '13. 1. 기준: '14. 1.	신차 : '13. 1. 기준: '14. 1.
		U		

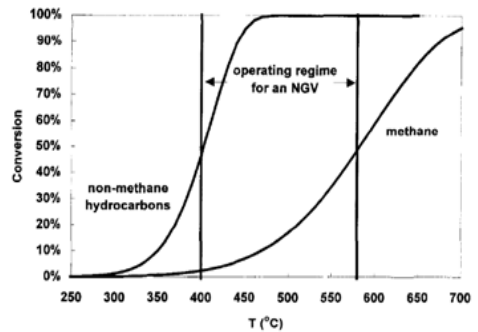


Fig. 1. Temperature of CNG vehicle.

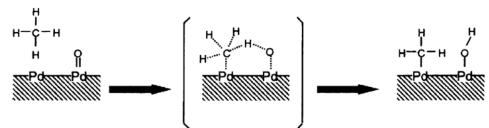


Fig. 2. Concept of methane oxidation.

적 내구성이 우수하다고 평가받는 Palladium이 주로 사용된다. 촉매상에서 Palladium 분자 위에 흡착된 메탄은 산소와 반응하여 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 형태의 비교적 청정한 물질로 전환되어 배출되게 된다. Fig. 2에 귀금속 상에서 메탄의 산화반응 양상을 간단히 도식하였다.

이러한 메탄산화반응은 온도나 반응에 참여하는 물질 등에 의해 반응차수 및 활성화에너지가 결정된다. Table 2와 같이 863K에서 활성화에너지가 가장 낮아 자발적으로 반응이 일어나며, 이때 반응에는 물이나 산소의 영향이 크지 않음을 알 수 있다. 메탄산화촉매의 역할은 이보다 200°C 가량 낮은 온도대에서 메탄이 산화할 수 있도록 활성화에너지를 감소시키는 것으로 별도의 에너지를 주지 않고도 메탄산화를 유도할 수 있게 된다.

### III. 실험

#### 3.1. 촉매의 제조

자동차 촉매는 대부분 다공성 필터에 제조된 촉매 solution을 코팅하여 제조되며, 이러한 코팅작업을 washcoat이라 한다. Washcoat은 필터에 잘 흡습되도록 물이나 알콜 등을 기반으로 제조되고 이 용액에 촉매 물질을 슬러리화 하여 분산시킨다.

Alumina, silica, zeolite, Titania 등이 주로 사용되는 촉매 지지체는 귀금속을 넓게 분산시킬 수 있도록 넓은 비표면적을 가지고 있으며, 열 및 기계적으로 안정성을 가지는 물질을 선택한다. 지지체 위에 활성물질을 담지하게 되는데 보통 Platinum 계열의 Pd, Pt, Rh 등의 귀금속이 주로 사용된다. 이러한 귀금속도 solution의 pH, 지지체와의 전이차 등을 고려하여 nitrate, chloride 등 다양한 형태의 precursor로 액체화시켜 사용하게 된다. 촉매의 열적/기계적 성질 및 내피독성 등을 강화하기 위하여 전이금속 및 희토류 금속을 조촉매로 사용하게 된다. Fig. 3은 조촉매로 많이 사용되는 Ceria의 열에 대한 내구성을 도식하였다. 금속 원자는 고온에 노출시 서로 응집하여 그 성능이 감소하게 되는데 Ceria의 강한 결합력으로 이러한 응집을 방지할 수 있다.

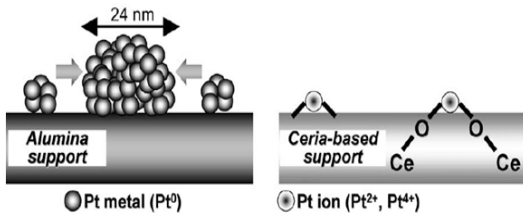


Fig. 3. Ceria effect on catalyst.

이러한 촉매 구성요소 뿐만 아니라 제조 온도나 교반속도, 건조/소성조건 역시 촉매의 최종 성능에 큰 영향을 미치므로 이러한 조건들을 고려하여 최적의 촉매를 제조해야 한다.

#### 3.2. 촉매반응장치

Fig. 4와 같이 촉매반응장치는 Feeding part, Reaction part, Analysis part로 나누어진다. Feeding part에서는 엔진 데이터를 바탕으로 산출된 반응가스들을 모사하여 투입하게 된다. 이 때, 반응가스의 유량은 Table 3과 같다.

Reaction part에서는 온도제어를 통해 온도에 따른 메탄 저감효율을 FT-IR MKS2030 gas analyzer를 통해 반응전후 농도값 변화를 통해 확인할 수 있다.

또한, 촉매의 aging은 800°C에서 16시간동안 air 분위기에서 실시하였으며, 이를 통해 촉매의 열적 영향 및 내구성을 파악했다.

#### 3.3. 촉매 특성화

촉매 활성의 가장 중요한 인자는 지지체 위에 활성 물질이 얼마나 고르게 분포되었는지를 나타내는 metal dispersion과 분포가 잘 될 수 있도록 하는 BET surface area이다. 이들을 각각 Micromeritics Autochem II 및 ASAP2020을 통해 측정했으며, 측정값을 토대로 촉매성능과 촉매특성과의 상관관계를 확인하였다.

Table 3. Gas condition of lab-bench

Gas	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
농도	Balance	11.3%	340ppm	5.2%
Gas	NO	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub>
농도	180ppm	890ppm	200ppm	200ppm

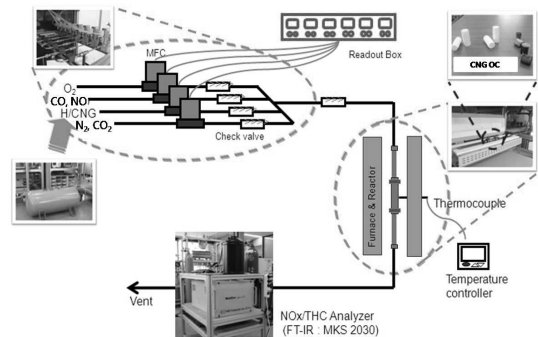


Fig. 4. Scheme of lab-bench.

#### IV. 결과 및 토론

##### 4.1. 촉매 작용에 의한 온도상승

앞서 언급한 바와 같이 촉매의 작용에 의해 활성화 에너지가 감소하고, 그에 따라 온도가 상승하는지 실험을 통해 확인하였다. 반응이 진행되는 동안 촉매 전후단에 온도센서를 장착하고 반응이 진행됨에 따라 촉매 전후단의 온도차가 발생하였다. 실험 결과 Fig. 5. 와 같이 촉매 후단의 온도가 전단에 비해 최대 90°C 가량 상승하였고, 이를 통해 촉매로 인해 반응열이 발생하고, 이는 메탄산화의 활성화 에너지를 감소한 반증이다. 또한, 온도상승 패턴과 메탄 제거 패턴의 유사성을 볼 때, 촉매에 의한 온도상승이 메탄 제거에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

##### 4.2. 지지체 종류에 따른 성능시험

메탄산화촉매를 구성하는 데 있어서 최적의 지지체를 찾기 위해 여러 종류의 알루미나를 대상으로 귀금속을 담지하여 성능을 측정하였다. 알루미나 이외에 실리카, 제올라이트, 티타니아 등이 주요 지지체로 사용되는 물질이지만 알루미나는 다른 물질들에 비해 금속과 상호작용이 상대적으로 강하여 금속이 넓게 분산 담지되며 기계적/열적 성질이 우수하여 지지체로 사용하게 되었다. 또한, 알루미나 표면에 생성된 하이드록실기(Al-OH)는 고온에서 제거되면서 루이스 산점이 생성되고 이는 약산점으로 촉매 반응에 참여하기도 한다.

5종류의 알루미나에 귀금속을 담지하여 메탄제거 실험을 실시하였으며, 각 알루미나의 비표면적을 측정하여 메탄제거 성능과 비표면적의 상관관계를 살펴 보았다. 실험 결과 알루미나-E를 사용한 촉매의 메탄 제거율이 가장 우수했으며, 비표면적을 측정해 보았을 때, 알루미나-B와 D가 가장 컸다.

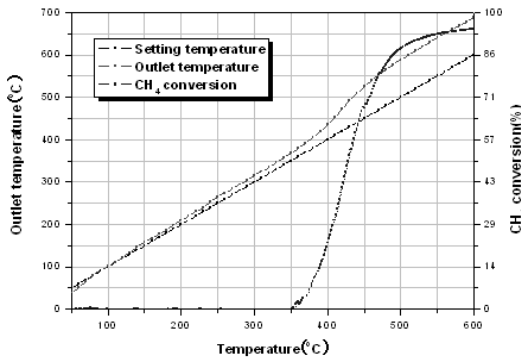


Fig. 5. Methane oxidation vs. temperature increase.

BET를 통해 측정하게 되는 비표면적은 촉매 활성화에 큰 영향을 미치는 인자이지만, 중간 정도의 비표면적을 가지는 알루미나-E가 가장 좋은 활성을 보인 이유는 알루미나-E에 포함된 란타늄계열을 물질이 알루미나의 열적/기계적 성질을 향상시켰기 때문이다. 비표면적과 메탄제거 양상이 완벽히 비례양상을 띄지는 않는다는 사실을 알 수 있었으며, 메탄산화촉매의 지지체로 알루미나-E를 선정하였다.

##### 4.3. 전이금속 첨가에 따른 성능시험

촉매를 구성하는 데 있어서 귀금속, 지지체, 조촉매 등 이외에 물리화학적 성질 및 분산도 증진 등을 위해 전이금속 등의 첨가물을 투입하기도 한다. 본 연구에서는 5종의 첨가물을 투입하였고, 그에 따른 메탄제거 성능을 비교해 보았다. Fig. 7.과 같이 촉매의 성능은

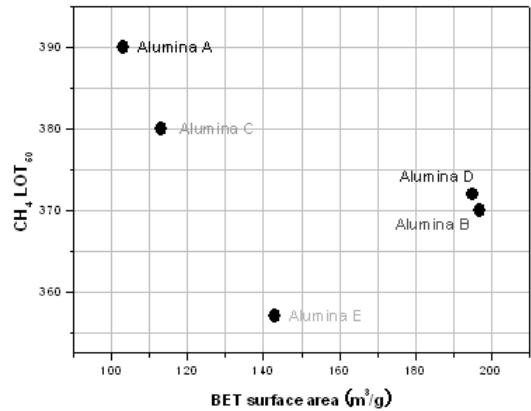


Fig. 6. CH<sub>4</sub> LOT & BET surface area by alumina.

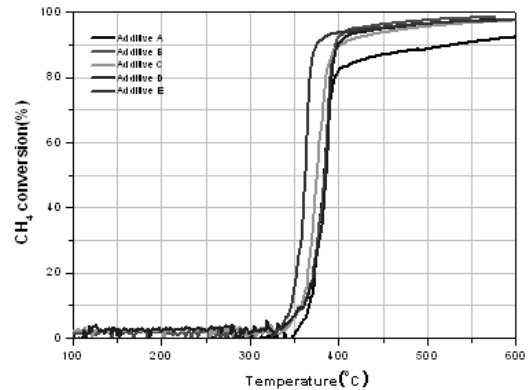


Fig. 7. Methane oxidation efficiency by additive (transition metal).

첨가물의 종류에 큰 영향은 받지 않았지만 additive-E를 첨가한 촉매가 가장 우수한 메탄 제거능을 보였다.

**4.4. CZ 계열 첨가물 다량 첨가한 촉매의 성능 시험**

Ceria 및 zirconia 등의 금속산화물은 촉매의 분산도 및 내구성의 향상 등을 위해 조촉매로 사용된다. 본 연구에서는 CZ 계열 첨가물의 비율을 5%와 50%로 달리해 가며 알루미늄과 혼합하였을 때, 그 성능을 확인하였다. lab-scale에서 aging(촉매 노화)을 시켜 해당 촉매의 열적 내구성을 동시에 평가하였다.

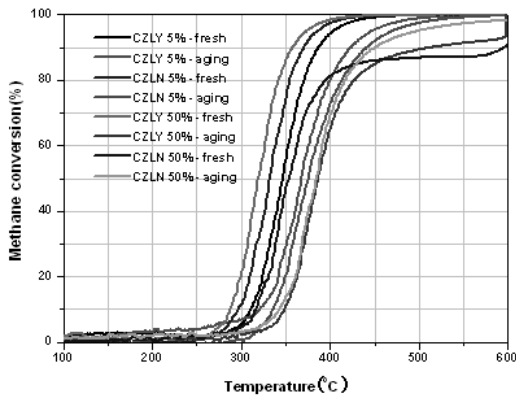
첨가한 CZ 계열 물질은 CZLY와 CZLN 2종으로서 이 물질에는 ceria, zirconia, lanthan, yttria, neodymium 등이 비율을 달리한 혼합 첨가물로서 ceria와 zirconia가 조성의 대부분을 차지한다.

CZ 물질이 50% 첨가된 촉매는 알루미늄과 혼합하여 지지체 개념으로 촉매를 합성하였으며, 5%는 조촉매 개념으로 첨가하였다.

실험 결과 CZLY를 50% 첨가한 촉매의 메탄 제거 성능이 우수했으나, 장시간 운전시 촉매의 열적내구성 역시 고려되어야 하기 때문에 aging 시 촉매의 활성이 가장 우수한 CZLY를 5%로 첨가된 촉매가 가장 우수함을 확인하였다. CZLY가 50% 첨가된 촉매의 경우 fresh와 aging 촉매간 CH<sub>4</sub> LOT<sub>50</sub>의 온도 차이가 68℃에 달했으나, CZLY 5%를 첨가한 촉매는 fresh와 aging 촉매간 CH<sub>4</sub> LOT<sub>50</sub>이 22℃ 밖에 차이 나지 않아 내구성이 비교적 우수하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8.에 CZ계열 물질의 함량 및 종류를 달리한 촉매의 fresh와 aging 성능을 시험한 결과를 나타내었다.

**5.1. 상용촉매와의 성능 비교**



**Fig. 8.** Methane oxidation efficiency by additive (CZ : rare earth metal).

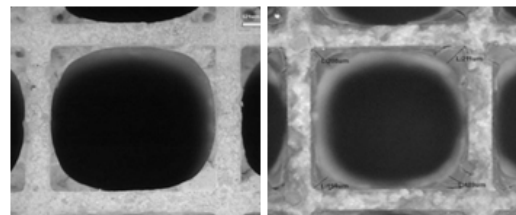
현 CNG 버스에 실장착 되고 있는 상용 산화촉매와의 성능을 비교하였다. 상용 촉매는 10.5"×6"의 크기로 lab-scale에서 실험하기 위한 크기로 가공하였다. 메탄 제거 성능뿐만 아니라 촉매의 흡착능을 파악하기 위해 CO 흡착량과, 금속분산도를 측정하였으며, aging을 실시한 촉매의 시험을 통해 열적 내구성을 비교하였다. 또한, XRF를 통한 성분 분석을 통해 상용 촉매의 조성 및 귀금속 함량을 조사하였고, 이와 동등한 귀금속 로딩량을 가진 개발 촉매를 비교대상으로 삼았다.

시험 결과 개발 촉매가 일산화탄소, 프로판, 메탄 등의 제거율에서 상용 촉매에 비해 우수했으며, aging 시에도 성능 감소폭이 작아 열적 내구성 역시 강함을 알 수 있었다. CO 흡착시험을 통해 흡착량과 금속분산도를 관찰한 결과 fresh 및 aging 상태에서 모두 개발 촉매가 더 우수함을 확인하였다. 코팅단면을 광학현미경으로 관찰한 결과 양산 시스템에 의해 제조된 상용 촉매가 코팅량이 많고 코팅면이 깨끗하여 실제 양산 시에는 더 정밀한 작업이 필요함을 알았으며, 코팅층 두께 개선을 통해 귀금속 담지량을 최적화가 필요하다. Fig. 9에 상용촉매와 개발촉매의 코팅단면을 나타내었다.

Table 4에는 상용 촉매와 개발 촉매 간 fresh 및 aging 상태에서 일산화탄소, 프로판, 메탄 등의 제거능을 나타내었으며, CO 흡착량과 금속분산도 등의 촉매 화학적 성질을 나타내었다.

**Table 4.** Commercial catalyst vs. developed catalyst

		CO LOT	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> LOT	CH <sub>4</sub> LOT	CO 흡착량	Metal dispersion
상용 촉매	Fresh	167℃	325℃	370℃	0.15763cm <sup>3</sup> /g	1.8269%
	Aging	162℃	359℃	415℃	0.09416cm <sup>3</sup> /g	0.9715%
개발 촉매	Fresh	163℃	295℃	345℃	0.34148cm <sup>3</sup> /g	3.3530%
	Aging	186℃	313℃	367℃	0.13178cm <sup>3</sup> /g	1.2940%



**Fig. 9.** Image of coated section.

## V. 결론

기존 CNG 차량에서 배출되는 CO, THC 등의 저감을 위해 산화촉매가 사용되어지고 있지만, EURO-6 규제에 따라 메탄을 추가 저감해야 하며, 이에 따라 성능이 개선된 산화촉매가 필요하다.

알루미늄 및 귀금속, 조촉매 등의 변수 변경 시험을 통해 최적의 성능을 가지는 촉매를 확보했다. 상용 촉매에 비해 높은 제거율 및 촉매화학적 성질을 나타냈으나, lab-scale 시험은 동력계나 실엔진과는 상이한 관계로 동력계 테스트 데이터를 확보하여 그에 상응하는 촉매를 개발해야 할 것이며, 메탄이 산화하는 온도대를 조금 더 낮추어 여러 가지 엔진조건에 부합하도록 개선해야 할 것으로 보인다.

또한, HCNG 차량에서 미량 발생하는 H<sub>2</sub>가 다른 물질들의 저감에 영향을 미치지 않는 방향으로 촉매 디자인이 필요하다.

## 감사의 글

본 연구는 환경부 친환경자동차기술개발사업단(글로벌탑 환경기술개발사업, 2011년~2016년)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 지원에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- [1] T. J. Kim, H. N. Kim, B. C. Choi, Nanoparticles Emission Characteristics of Heavy-Duty CNG Engine with Oxidation Catalyst, Journal of the Korea Society for Power System Engineering, 12(5), 27-33(2008)
- [2] Jan de Wit, Ianina Mofid, "Methane oxidation catalyst for gas engine". Danish Gas Technology Centre project report, 2-32 (2005)
- [3] J. M. LEE, O. B. Yang, S. I. Woo, Characteristics of Pd Catalysts for Methane Oxidation. KJCHE, 10(4), 557-562(1999)
- [4] J.K Lampert et al. / Applied catalyst B : Environmental 14 (1997) 211-223
- [5] U. J. LEE, K. S. Shim, J. Y. Jung, T. M. Kim, A Trend of Catalyst Technology for Aftertreatment on H<sub>2</sub>-CNG Mixed Fuel Vehicles, KIGAS, 10(2) 21-26(2011)
- [6] P. Gelin, M. primet/ Applied catalyst B : Environmental 39, 1-37(2002)
- [7] Y. Nagai et al. / Journal of Catalysis 242 (2006) 103-109