

CNG 버스용 NGOC+LNT+SCR 촉매시스템의 특성

서충길
호원대학교 자동차기계공학과

Characteristics of Catalysts System of NGOC-LNT-SCR for CNG Buses

Choong-Kil Seo

Department of Automotive & Mechanical Engineering, Howon University

요약 친환경자동차의 보급 확대를 위한 정책수립과 기술개발이 지속적으로 이루어지고 있는 실정이나 아직까지도 내연기관이 차지하는 비중은 약 95% 차지하고 있다. 화석연료를 기반으로 하는 내연기관의 엄격한 배기가스규제를 충족시키기 위해 자동차와 선박용 후처리장치의 비중이 점차로 증가하고 있다. 이 연구는 CNG 버스의 post Euro-VI 배기대응을 위한 기초연구로써, Pd 대체 전이금속 영향, 촉매 체적 영향 그리고 공간속도에 따른 기초 특성을 파악하는 것이다. 촉매는 제조되었고 모델가스반응장치로 실험하였다. 3Pd가 포함된 NGOC 촉매는 300°C에서 22%, 350°C에서 48% 그리고 500°C에서 약 75%의 CH₄ 저감 능력을 나타내며 촉매 활성이 가장 높았다. 전이금속 3wt%가 포함된 3Co NGOC는 산화능력이 우수한 물질로써, 2nm급의 작은 사이즈로 촉매 분산도가 향상되어 de-NO/CO 전환율이 높았다. NGOC+LNT+SCR 촉매시스템의 체적은 De-CH₄/NO_x 성능과 촉매비용을 고려할 때 Total score가 165를 나타낸 1.5+0.5+0.5 조합이 최적이었다. SV 14,000 h⁻¹일 경우 CH₄ 저감 성능은 약 20% 수준으로 가장 높았고, SV 56,000h⁻¹의 경우가 약 5% 수준으로 가장 낮았다. 공간속도가 작으면 유속이 감소하여 촉매 체적에 잔류하는 시간이 길어지므로 유해가스가 저감되었기 때문이다.

Abstract The policy-making and technological development for the supply expansion of eco-friendly automobiles has been continuing, but the internal combustion engines still accounts for about 95%. Also, in order to meet the stricter emission regulations of internal combustion engines based on fossil fuels, the proportion of after-treatments for vehicles and (ocean going) vessels is gradually increasing. This study is a basic study for the post-Euro-VI exhaust response of CNG buses, and it is to investigate the basic characteristics according to Pd substitution transition metal effect, catalyst volume effect and space velocity. A catalysts was prepared and tested using a model gas reactor. The NGOC catalyst with 3Pd exhibited the highest catalytic activity with 22% at 300°C, 48% at 350°C and about 75% at 500°C. 3Co NGOC containing 3wt% of transition metal was excellent in oxidation ability, and it was small in size of 2nm, and the degree of catalyst dispersion was improved and de-NO/CO conversion was high. The volume of the NGOC-LNT-SCR catalyst system was optimal in the combination of 1.5+0.5+0.5 with a total score of 165, considering de-CH₄/NO_x performance and catalyst cost. For SV 14,000 h⁻¹, the CH₄ reduction performance was the highest at about 20%, while the SV 56,000 h⁻¹ was the lowest at about 5%. If the space velocity is small, the flow velocity decreases and the time remaining in the catalyst volume become long, so that the harmful gas was reduced.

Keywords : Bus, Catalyst, CH₄, CNG, CO, NO_x, SV

본 논문은 호원대학교 교내연구비로 수행되었음

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

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

Received January 31, 2019

Revised March 25, 2019

Accepted April 5, 2019

Published April 30, 2019

1. 서론

최근에 삼한사미(三寒四微)라는 신조어가 나올 만큼 미세먼지는 인간의 호흡기 질환, 질병 및 환경오염에 크게 영향을 미친다고 알려져 있다. 그러나 우리 정부발표와는 달리 중국 정부와의 해결책을 찾기가 쉽지 않은 형국이며, 미세먼지로 인한 사회적인 문제점을 더욱 더 키지고 있다. 미세먼지와 지구 온난화 등은 그간 산업화를 통하여 얻은 인간생활의 운택과 편리함 속에서 치루어야 할 대가이기도 하며 또 해결해야 할 우리나라의 난제의 문제이기도 하다. 화력발전소, 건설기계, 선박, 보일러 및 경유자동차에서 미세먼지 발생량이 많은 현실이며 화석연료를 사용하는 동력원에서 주로 기인한다. 그에 비해 천연가스는 대기환경 오염물질을 거의 배출하지 않는 청정연료이며, 화석연료 중 석유에 비금갈 만큼 풍부한 매장량을 가지고 있으며, 향후 30년 내에 에너지 소비량 중 천연가스가 30~40%로 증가할 것으로 전망되고 있다. 최근에 전기차, 수소차 및 하이브리드 자동차의 시장 점유율이 조금씩 증가하고 있지만 천연가스는 연료가 가지고 있는 장점이 큰 청정연료이다. 주로 시내버스에 중점적으로 장착(Retrofit)되어 사용되어져 왔으며, 최근에는 셰일가스(Shale gas) 시추 기술혁신으로 인하여 매장량이 풍부한 천연가스의 가격은 안정화되어 연료의 장점이 많은 천연가스 활동도가 커질 것으로 전망하고 있다 [1]. 국내·외를 통하여 CNG(Compressed Natural Gas) 버스 공급이 증대되고 있으며, 이에 대한 배기가스 규제(CH₄, NO_x) 또한 엄격해짐에 따라 이를 충족시키기 위해서 자동차용 후처리 촉매개발 연구는 계속되어야 한다. 이 연구는 CNG 버스용 post Euro 6 배기가스 규제 대응용 De-CH₄/NO_x 동시저감 능력 향상을 위한 촉매 시스템 개발을 목표로 하며, CH₄ 저감 능력이 우수한 귀금속 Pd 대체 전이금속 영향, 촉매시스템의 체적 영향 그리고 공간속도에 따른 기초 특성을 파악하는 것이다.

2. 실험장치 및 방법

NGOC 촉매의 CH₄ 저감 능력은 귀금속 Pd(OCOCH₃)₂가 우수하지만 귀금속 Pd를 대체할 저렴한 전이금속을 연구하는 것은 의의가 있다. 8종의 NGOC 촉매는 γ-Al₂O₃ 지지체에 3wt% Pd와 7종의 전이금속(Mn, Ni,

Cr, Co, Fe, Cu 및 MoO₃)을 함침시켰다. LNT 촉매(1Pt-1Rh-15BaO/Al₂O₃)는 함침법을 이용하여 제조하였으며, Al₂O₃ 지지체에 15wt% BaO를 넣고 Pt-Rh 순으로 함침하였다. SCR 촉매(10Cu-2ZrO₂/Zeolyst)는 이온교환법(Ion exchange method)을 이용하여 제조하였다. 10Cu-2ZrO₂/Zeolyst 촉매는 10CuSO₄의 전구체 0.52g를 넣고 1hr 교반(stirring)하였다. 질산염을 이용하여 pH 지수 8-8.5로 맞춘 후 약 30분간 교반시켰다. 지지체 Zeolite는 Zeolyst(Si/Al=13.7)를 88wt%를 넣고 24hr 동안 이온 교환시켰다. Table. 2는 de-NO_x 촉매인 LNT와 SCR 촉매의 조성을 나타내고 있다. 건조, 밀링 및 소성의 제조공정을 거친 후 80g/L(400CPSI) 촉매 파우더를 담체(substrate)에 코팅하였고, 500°C에서 2 hr 동안 공기로 소성하였고, 수소로 30분 동안 환원시켰다. NGOC(Natural Gas Oxidation Catalyst), LNT(Lean NO_x Tarp) 및 SCR(Selective Catalytic Reduction).

Fig. 1은 촉매의 De-CH₄/NO_x 특성을 파악하기 위한 모델가스촉매반응장치를 나타내었다. 가스공급부와 제어부와 촉매반응부로 구성되며, 촉매온도는 200~500°C 까지 정상상태조건으로 실험하였다. 촉매의 물리적인 특성을 파악하기 위하여 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적 분석방법을 이용하였으며, NGOC 촉매의 비표면적과 포어(Pore) 사이즈와 체적을 분석하였다(ASAP Q2 2020, Micromeritics). NGOC 촉매의 조촉매 형상과 사이즈 및 결정 구조를 확인하기 위해 TEM(TEM, JEM-2000FX II(200kV), JEOL)을 이용하였다.

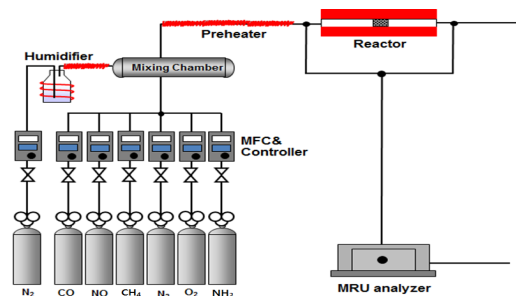


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

CH₄ conversion(%)

$$= (\text{CH}_4 \text{ in} - \text{CH}_4 \text{ out}) \times 100 / (\text{CH}_4 \text{ in}) \quad (1)$$

$$\text{NOx conversion(\%)} = \left[1 - \frac{\int (NO_x)_{out} dt}{\int (NO)_{in} dt} \right] \times 100 \quad (2)$$

Table 1. Specification of NGOC catalysts

No	Catalyst (NGOC)	BET (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size(nm)
1	3Pd/Al ₂ O ₃	173.28	0.64	14.79
2	3Mn/Al ₂ O ₃	165.81	0.54	13.17
3	3Ni/Al ₂ O ₃	172.72	0.61	14.14
4	3Cr/Al ₂ O ₃	169.61	0.57	13.64
5	3Co/Al ₂ O ₃	176.78	0.58	13.19
6	3Fe/Al ₂ O ₃	171.14	0.44	10.36
7	3Cu/Al ₂ O ₃	195.62	0.60	12.36
8	3MoO ₃ /Al ₂ O ₃	181.14	0.63	13.48

Table 2. Specification of LNT and SCR catalysts

No	Catalyst	Composition	Coating
1	LNT	1Pt-1Rh-15BaO/Al ₂ O ₃	Impregnation
2	SCR	10Cu-2ZrO ₂ /Zeolyst	Ion exchange

Table 3. Model gas components for evaluating the catalysts performance of CNG bus

Gas components	Lean condition	Rich condition
CH ₄	500	0
NO(ppm)	500	0
CO(ppm)	700	30,000
O ₂ (%)	10	0
H ₂ (%)	0	1.2
H ₂ O(%)	1.5	1.5
N ₂	Balance	Balance
SV(h ⁻¹)	28,000	28,000

Table 4. Evaluation of volume optimization on after-treatment system of NGOC-LNT-SCR

NGOC+LNT+SCR ratio Parameter	0.5+1.5+0.5	1+1+0.5	1.5+0.5+0.5
1. Price(1000 Won), decrease ratio(%) (score)	652 7.5 (107.5)	630 10.6 (110.6)	607 16.1 (116.1)
2. Eval. of CH ₄ conversion(%) (score)	16 (16)	25 (25)	34 (34)
3. Eval. of gas NOx conversion(%) (score)	24 (24)	21 (21)	15 (15)
Total score	147.5	156.6	165.1
Order	3	2	1

Table 5. A cost on after-treatment system of NGOC-LNT-SCR

Catalysts	Pt (g/L)	Pd (g/L)	Cu (g/L)	Cost(₩)/L
NGOC	≈2	≈3	-	255,000
LNT	≈3.1	-	-	300,000
SCR	-	-	≈2	150,000

촉매의 De-CH₄/NOx 성능은 식 (1)과 같이 계산하였으며, 촉매 반응 후의 가스 성분은 가스분석기(VarioPlus Industrial, MRU Instruments, Inc.)를 이용하여 정량적으로 평가하였다.

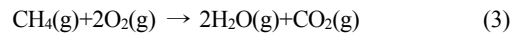
Table 3은 CNG 버스의 촉매 성능을 평가하기 위한 배기가스 조건을 나타냈다. Table 4와 5는 NGOC+LNT+SCR 후처리 촉매시스템의 체적 최적화를 위한 평가와 비용을 나타내고 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 귀금속 Pd 대체 전이금속 영향

무극성 분자인 메탄(CH₄)은 파라핀 계열로 분해반응의 엔탈피가 74.91 kJ/mol인 안정된 화합물로서 연소반응과 치환반응을 통하여 산화된다. 아래식은 연소반응을 나타내고 있다.

〈Combustion reaction〉



종래 연구를 통하여 CH₄ 저감능력이 탁월한 물질은 귀금속 Pd(팔라듐)이었다[1]. 그러나 귀금속류(Pt, Pd, Rh)는 고가이고 중·대형 자동차용 후처리 촉매의 비용을 고려한다면 전이금속의 CH₄ 저감능력을 파악하는 것은 중요하다. 이 절에서는 귀금속 Pd를 대체할 만한 전이금속 7종을 대상으로 NGOC를 제조하여 CH₄와 NOx 저감능력을 파악하였다. 전이금속 Cr은 높은 산성 물질이며, 녹는점은 1,890℃로 원자량은 51.996 g/mol이다. 니켈 전이금속은 약알칼리성이며, 원자량은 58.693g/mol, 731.19 kJ/mol을 나타낸다[2-6]. Fig. 2(a)의 De-CH₄ 성능을 살펴볼 때 전이금속 7종 [2-8] 이 포함된 NGOC 촉매의 CH₄ 저감 능력은 온도에 따라 저감되지 않고 있다. 반면에 3Pd가 포함된 NGOC 촉매는 촉매온도 300℃에서 22%, 350℃에서 48% 및 500℃에서 약 75%의 CH₄

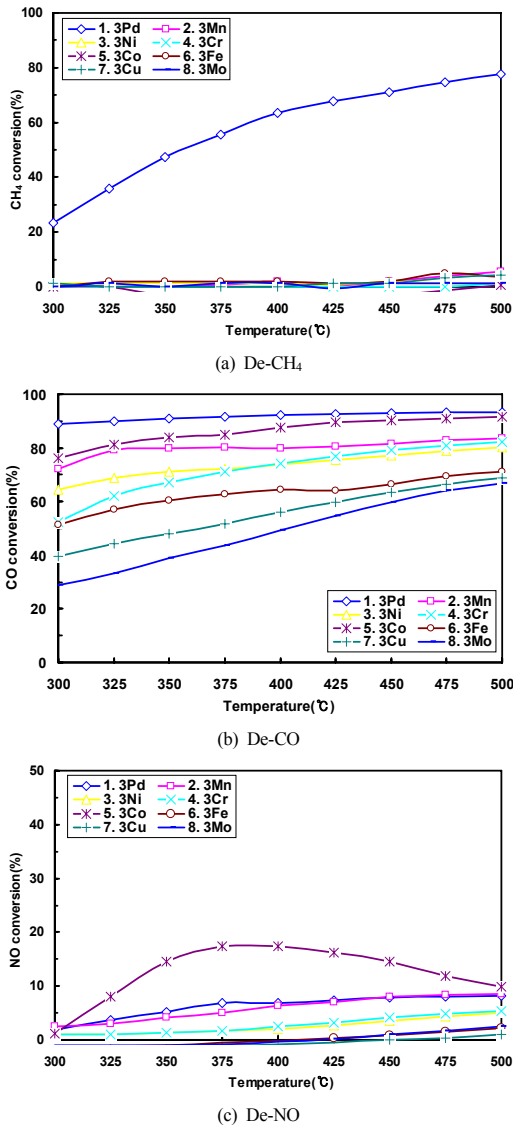


Fig. 2. Conversion rate according to kind of transition metal

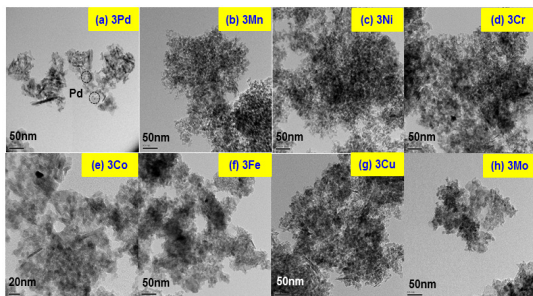
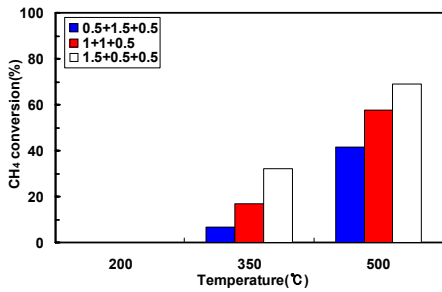


Fig. 3. TEM according to metal transition

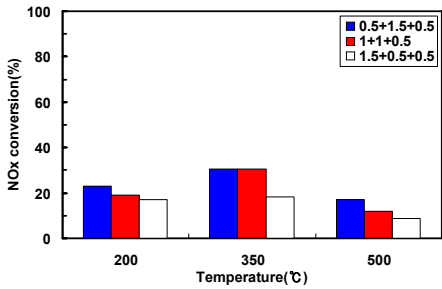
저감 능력을 나타내며 가장 촉매 활성이 높다. Fig. 2(b) CO의 전환율을 살펴보면 Pd가 포함된 NGOC가 300°C에서 90%, 3Co가 포함된 NGOC는 300°C에서 약 76%를 나타내고 있다. 3Cu와 3Mo가 포함된 NGOC는 30%와 40%의 CO 전환율을 나타내며 가장 낮은 활성을 나타내고 있다. Fig. 2(c)의 NO 전환율을 살펴볼 때 3Co가 포함된 NGOC촉매는 375°C에서 약 18%, 500°C에서 10%로써 NO 전환율이 가장 높다. 3Pd가 포함된 NGOC의 경우 온도에 따라 약 10% 이하의 낮은 전환율을 나타내고 있다. NO는 산성(acidity) 계열 가스로서 전이금속 Co는 산화능력이 높은 특성으로 인하여 NO 전환능력이 향상되었다. Table 1에서 3Co/Al₂O₃ NGOC의 물리적인 특성은 분명하지 않지만 TEM 이미지에서 3Co가 함유된 촉매는 약 2nm급의 작은 사이즈로 촉매 분산도가 향상되었기 때문에 de-CO/NO 전환율이 높았다고 판단한다.

3.2 촉매 체적과 공간속도 영향

무극성 분자인 메탄(CH₄)은 파라핀 계열로 분해반응의 엔탈피가 74.91 kJ/mol인 안정된 화합물로서 자동차용 촉매물질은 귀금속과 전이금속으로 주로 조성되며 유해 가스 성능향상과 경제성을 고려하여 촉매 체적을 고려해야 한다. NGOC(3Pd/Al₂O₃)+LNT(1Pt-1Rh-15BaO/Al₂O₃)+SCR(10Cu-2ZrO₂/Zeolyst)촉매를 일렬 배열하여 모델가스반응장치를 이용한 NGOC+LNT+SCR 복합시스템의 체적에 따른 De-CH₄/NO_x 성능을 파악하였다. Fig. 4의 NGOC+LNT+SCR 복합시스템의 1.5+0.5+0.5촉매조합은 350°C에서 CH₄ 저감 성능이 약 35%로 가장 높다. 또한 촉매온도가 500°C에서 약 70%로 NGOC 체적이 큰 경우 CH₄ 저감 성능이 향상되었다. NO_x 저감 성능은 0.5+1.5+0.5 촉매시스템 조합이 LNT 촉매체적이 크므로 de-NO_x 성능이 향상되었다. CH₄와 NO_x 저감 성능과 경제성을 고려해 볼 때 3Pd 수준이하로 귀금속 함량을 최소로 할 필요가 있다. Table 3은 NGOC+LNT+SCR 촉매시스템의 De-CH₄/NO_x 성능과 촉매물질 가격을 고려한 촉매체적 선정의 표준화를 나타내고 있다. Table 4는 NGOC, LNT 그리고 SCR 촉매에 포함되는 주촉매물질의 함량과 촉매체적(1L) 비용을 나타내었다. Score는 기본 구성 NGOC+LNT+SCR 시스템의 비용을 기준으로 비용증가는 경제적인 면에서 손실이므로 그 비율만큼 100에서 빼고, 비용감소는 반대로 100에서 더한 값으

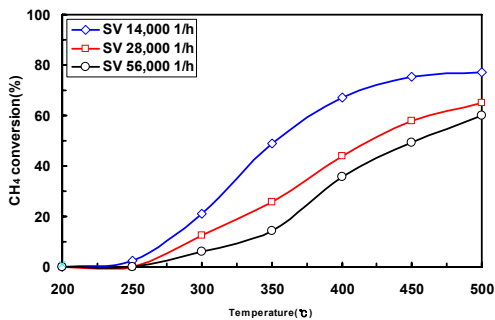


(a) De-CH₄

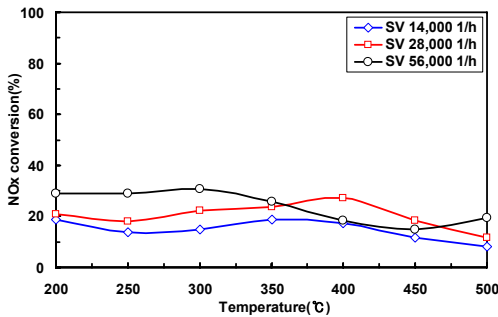


(b) De-NO_x

Fig. 4. Conversion rate according to kind of transition metal



(a) De-CH₄



(b) De-NO_x

Fig. 5. Conversion rate according to kind of transition metal

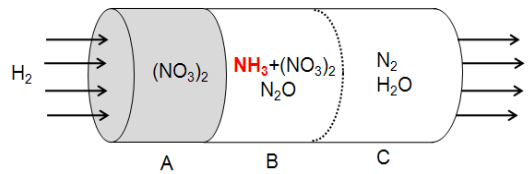


Fig. 6. Schematic diagram of NO_x reduction and NH₃ generation according to axial length on LNT catalyst

로 산정하였다. NGOC 촉매체적이 클수록 CH₄ 저감 성능이 향상되었고, LNT 촉매 체적이 클수록 NO_x 저감 성능이 향상되었고, LNT 촉매 체적이 클수록 NO_x 저감 성능이 향상되는 경향을 나타내고 있다. 이상과 같이 촉매 비용과 유해가스 저감 성능을 고려해 볼 때 Total score가 165를 나타내는 NGOC+LNT+SCR 촉매체적이 1.5+0.5+0.5 조합이 최적이다.

Fig. 5는 1.5+0.5+0.5 복합시스템 조합으로 공간속도 (Space Velocity)에 따른 De-CH₄/NO_x 성능을 파악하였다. 공간속도는 자동차에서 배출되는 유량을 촉매 체적으로 나눈 값으로, 14,000, 28,000, 56,000¹로 설정한 이유는, 자동차 후처리 촉매가 담당하는 공간속도와 모델 가스반응장치의 유량을 1, 2, 3L로 고려하였기 때문이다. Fig. 5에서 CH₄ 저감 성능은 촉매온도 300℃에서 SV 14,000 h⁻¹일 경우 CH₄ 저감 성능은 약 20% 수준으로 가장 높고, SV 56,000h⁻¹의 경우가 약 5% 수준으로 가장 낮았다. NO_x 저감 성능은 큰 경향을 나타내지 않았다. 공간속도가 클수록 CH₄ 저감 성능이 감소하는 이유는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 촉매 길이 방향에 따라 유해가스가 저감된다. 공간속도가 작으면 유속이 감소하여 촉매 체적에 잔류하는 시간이 길어지므로 유해가스가 저감되므로 성능이 높다. 그러나 공간속도가 크면 유속이 증가하여 촉매에 잔류하는 시간이 짧아지므로 Fig.6의 A영역에서 유해가스가 배출되므로 유해가스 성능이 저감된다. Fig. 5는 1.5+0.5+0.5 복합시스템 조합으로 공간속도(Space Velocity)에 따른 De-CH₄/NO_x 성능을 파악하였다. 공간속도는 자동차에서 배출되는 유량을 촉매 체적으로 나눈 값으로, 14,000, 28,000, 56,000¹로 설정한 이유는, 자동차 후처리 촉매가 담당하는 공간속도와 모델가스반응장치의 유량을 1, 2, 3L로 고려하였기 때문이다.

Fig. 5에서 CH₄ 저감 성능은 촉매온도 300℃에서 SV 14,000 h⁻¹일 경우 CH₄ 저감 성능은 약 20% 수준으로

가장 높고, SV 56,000h⁻¹의 경우가 약 5% 수준으로 가장 낮았다. NOx 저감 성능은 큰 경향을 나타내지 않았다. 공간속도가 클수록 CH₄ 저감 성능이 감소하는 이유는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 촉매 길이 방향에 따라 유해가스가 저감된다. 공간속도가 작으면 유속이 감소하여 촉매 체적에 잔류하는 시간이 길어지므로 유해가스가 저감되므로 성능이 높다. 그러나 공간속도가 크면 유속이 증가하여 촉매에 잔류하는 시간이 짧아지므로 Fig. 6의 A영역에서 유해가스가 배출되므로 유해가스 성능이 저감된다.

4. 결론

CH₄ 저감능력이 우수한 귀금속 Pd 대체 전이금속 영향, 촉매시스템의 체적 영향 그리고 공간속도에 따른 영향을 파악한 결과는 아래와 같다.

- 1) 3Pd가 포함된 NGOC 촉매는 300℃에서 22%, 350℃에서 48%, 500℃에서 약 75%의 CH₄ 저감 능력을 나타내며 촉매 활성이 가장 높았다..
- 2) NO는 산성(acidity) 계열 가스로서 전이금속 Co는 산화능력이 높은 촉매물질로 NO/CO 전환능력이 향상되었다.
- 3) NGOC+LNT+SCR 촉매시스템의 체적은 De-CH₄/NOx 성능과 촉매비용을 고려할 때 Total score가 165를 나타낸 1.5+0.5+0.5 조합이 최적이었다.
- 4) SV 14,000 h⁻¹일 경우 CH₄ 저감 성능은 약 20% 수준으로 가장 높았고, SV 56,000h⁻¹의 경우가 약 5% 수준으로 가장 낮았다. 공간속도가 작으면 유속이 감소하여 촉매 체적에 잔류하는 시간이 길어지므로 유해가스가 저감되었기 때문이다.

References

- [1] C. K. Seo, "Research on Improvement of CH₄ Reduction Performance of NGOC for CNG Bus", *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, Vol. 18, No. 5, pp. 708-715, 2017.
DOI: <https://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2017.18.5.708>
- [2] X. Jin, "Removal of Cr(VI) from aqueous Solution by Surfactant-modified Kaolinite", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 20, No. 2, pp. 3025-3032, 2014.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.0.38>

- [3] L. Huang, Q. Chan, X. Wu, Y. Liu, "The simultaneous Degradation of Phenol and Reduction of Cr(VI) by TiO₂/CNTs", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 18, No. 2, pp. 574-580, 2012.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.060>
- [4] A. K. Thakur, G. M. Nisola, L. A. Limjuco, K. J. Parohing, R. E. C. Torrejos, V. K. Shahi, W. J. Chung, "Polyethylenimine-modified mesoporous Silica Adsorbent for simultaneous Removal of CD(II) and Ni (II) from aqueous solution", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 49, No. 5, pp. 133-144, 2017.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.019>
- [5] D. Wang, Y. Ye, H. Liu, H. Ma, W. Zhang, *Chemosphere*, "Effect of Alkaline Precipitation on Cr Species of Cr(III)-bearing complexes typically used in the Tannery Industry", *Chemosphere*, Vol. 193, No. 2, pp. 42-49, 2018.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.006>
- [6] K. H. Hong, J. H. Kim, K. Chang, J. Kwon, "The Role of Cr on Oxide Formation on Ni-Cr Alloys: A theoretical study", *Computational Mater. Sci.*, Vol. 142, No. 2, pp. 185-191, 2018.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.09.056>

서 총 길(Choong-Kil Seo)

[정회원]



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

<관심분야>

연소공학, 배기후처리공학, 신재생에너지