

PA9) HCCI 엔진 배가스 정화용 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매: 상온 CO 산화반응

김문현*, 장승현¹, 김정성²

대구대학교 환경공학과, ¹물질과학부, ²과학교육학부

1. 서 론

1992년 체결되어 1994년 3월에 발효된 유엔기후변화협약의 부속의정서인 교토의정서(Kyoto protocol)가 1997년 일본 교토에서 개최된 3차 당사국 회의에서 채택된 지 8년 만인 2005년 2월 16일 발효되었다. 이 교토의정서에는 지구온난화를 방지하기 위해 온실가스(6종류: CO_2 , CH_4 , N_2O , HFCs, PFCs, SF_6) 감축 등에 관한 행동지침들을 상세히 규정하였는데, 그 핵심은 1단계 감축목표기간(2008 ~ 2012년)에 선진국들은 온실가스 배출량을 1990년 대비 평균 5.2%를 의무적으로 감축해야 하고, 이를 촉진시키기 위하여 배출권 거래제도(emission trading), 공동이행제도(joint implementation), 청정개발체제(clean development mechanism, CDM) 이행 등의 여러 교토 메카니즘(Kyoto mechanism)이다. 이는 인류 역사상 처음으로 전 지구적 차원에서 온실가스 배출을 규제하는 사회가 도래하였음을 의미한다.

우리나라는 1997년 채택 당시 개도국으로 분류되어 온실가스 의무감축량을 면제받았으나, 경제협력개발기구(OECD) 회원국임과 동시에 현재 CO_2 배출량 기준으로 세계 9위이고 단위 GDP당 CO_2 배출량으로는 세계 2위이므로 올해 5월 독일 본에서 열릴 유엔기후변화협약 부속기구회의와 11월 캐나다 몬트리올에서 개최될 2차 회의에서 우리나라에 대한 의무감축요구가 거세어질 것으로 전망되고 있다. 우리나라가 전 세계 교역량에서 차지하는 경제적 규모, OECD 회원국으로서의 지위, 현재의 CO_2 배출량 및 그 증가 추이 등을 감안할 때(Fig. 1), 2차 감축기간(2013~2018년)에는 의무감축대상국에 포함될 것이 확실시 되고 있다.

유럽연합(EU)에서는 1990년대 초부터 탄소세를 도입하는 등 유엔기후변화협약 체결 이전부터 준비해 왔고, 또한 그 부속의정서에 해당되는 교토의정서 발효에 발빠르게 대응하고 있다. EU는 최근 25개 회원국 내 15,000여개 기업을 대상으로 온실가스 배출량 거래제를 도입하였고, 런던 국제석유거래소(IPE)의 유럽기후거래소(European climate exchange, ECX)는 미국 시카고 기후거래소(Chicago climate exchange, CCX)와 제휴하여 CO_2 배출권을 금융상품의 형태로 시장에 이미 상장하였다. 현재 CO_2 1톤당 7 ~ 10 유로에 거래되고 있으며(미국 CCX에서는 약 10 달러/톤 CO_2), 2013년에는 40 ~ 60 유로까지 거래가가 상승할 것으로 예상되고 있다.

EU, 일본 등에서는 이미 교토의정서 발효에 대비하여 1997년부터 새로운 자동차 엔진기술의 개발에 박차를 가해오고 있었고, 일본의 한 자동차 회사에서는 2004년부터 CO_2 배출량을 획기적으로 줄인 새로운 엔진을 탑재한 자동차를 시판하고 있는 중이다. 2008년까지

우리나라가 EU에 수출하는 자동차는 CO₂ 배출량을 현재 186 g/km에서 140 g/km로 낮춰야만 하고, 2012년 이후부터는 EU에서 생산 및 EU로 수출되는 자동차에 대해서는 CO₂ 배출량을 120 g/km로 낮춰야만 한다 (Paul, 2001). 미국에서는 2008년까지 자동차 생산회사에 대해 기업연비규제 (corporate average fuel economy, CAFE) 33 MPG 기준을 만족하도록 하고 있고 2012년부터는 CAFE 36 MPG를 만족시켜야만 한다. EU나 미국 등의 선진국에서 이와 같은 자동차 배출허용기준과 기업연비기준을 점진적으로 확대 적용한 2012년 이후부터는 지금 현재의 가솔린 엔진이나 디젤 엔진 연소방식으로는 이들 기준을 만족시키기 어려울 것으로 전망되고 있다 (Paul, 2001).

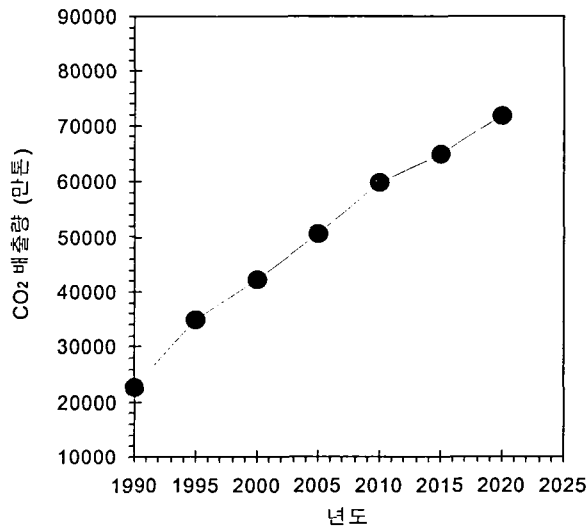


Fig. 1. Estimate of the domestic emissions for CO₂.

2. HCCI 엔진 연소기술의 특성

HCCI (homogeneous charge compression ignition) 엔진 연소기술은 2010년 이후에 완전 상업화를 목적으로 세계 메이저 자동차 및 부품 회사에서 엔진 및 이와 관련한 부품의 최적화 기술을 활발히 진행해 오고 있다. 현 시점에서 완전한 형태의 HCCI 엔진을 장착한 자동차로 볼 수는 없지만, 2004년에 이미 일본의 닛산은 하이브리드 HCCI-디젤 자동차를 일본과 유럽에서 판매하고 있다. 현재 사용되고 있는 가솔린 엔진 및 디젤 엔진의 헤드 공간구조와는 전혀 다른 형상의 연소실 구조를 갖게 되는 HCCI 엔진은 가솔린 엔진의 높은 출력과 디젤 엔진의 높은 연료효율을 엔진설계 및 연소기술 측면에서 통합하는 것으로 헤드부에 연료 인젝터나 점화플러그가 존재하지 않는다. 따라서 공기/연료 혼합물이 연소실 헤드 앞부분에서 만들어지고 이것이 초고압의 charge 시스템에 의해 연소실에 공급되어 연료의 자동발화 메카니즘에 의해 연소되어진다.

HCCI 엔진 연소기술 상용화시 대기오염물질을 획기적으로 저감 가능하고, 높은 연료효율성으로 인해 20~25% 이상의 CO₂ 배출량을 저감할 수 있으며, 기존 디젤 및 가솔린

엔진의 NO_x 배출농도인 350~1,000 및 100~4,000 ppm에 비하여 배기가스 내의 NO_x 농도를 20 ppm 이하로 줄일 수 있을 뿐만 아니라 PM은 거의 생성되지 않는다 (Stanglmaier and Roberts, 1999). HCCI 엔진 연소기술의 상용화를 위한 연소기술적인 문제점들 외에 현재의 TWC나 Euro IV/V 대응용 DPF/DOC 기술을 적용하여 고농도의 HCs, HCO, CO 등을 제거할 수 없다는 데에 (Stanglmaier and Roberts, 1999; Linna *et al.*, 2000) 본 연구의 필요성이 있다. 앞서 언급된 연소기술 제어측면의 문제점들은 IT 및 시스템 통합기술의 발전속도를 감안할 때, 2009년에는 극복 가능할 것으로 대부분의 외국 자동차 회사와 연구기관들이 예측하고 있다 (Epping *et al.*, 2002; Dec, 2001). 따라서, HCCI 엔진 연소기술이 상용되었을 때, 2010년 이후 실차생산에 가장 걸림돌로 예상되고 있는 분야가 바로 HCCI 엔진용 후처리기술에 요구되는 촉매 제조기술과 관련한 핵심원천기술의 확보여부이다.

3. 상용엔진별 배기가스 정화기술의 한계와 문제점

교토의정서에서 최우선 감축대상으로 설정한 CO₂의 획기적인 배출저감을 위하여 세계의 여러 자동차 회사와 주요 연구기관들이 가솔린 엔진과 디젤 엔진의 연소방식을 하나로 통합하는 형태의 신개념 엔진연소기술인 HCCI 엔진기술에 관한 중점연구를 수행하고 있는데, 이러한 엔진기술이 2010년 이후에는 상업화되어 2015년 경에는 50% 정도의 시장점유율을 차지할 것으로 전망되고 있다 (Epping *et al.*, 2002). 이렇게 될 경우에 배기가스 정화기술 측면에서 새로운 문제점들이 제기되었는데, 이를 해결할 수 있는 촉매기술이 확립되어야 한다.

현재 전 세계적으로 사용되고 있는 가솔린 엔진 배가스 정화용 촉매인 삼원촉매 (three-way catalytic convertor, TWC)는 650°C 이상에서 NO_x, HCs, CO 등의 제거에 초점이 맞추어져 있는 closed-couple catalyst (CCC) 시스템이다. 디젤 엔진 배가스 정화용으로 널리 사용되는 디젤매연필터/디젤산화촉매 (diesel particulate filter/diesel oxidation catalyst, DPF/DOC)는 PM, HCs, CO, NO_x를 효과적으로 제거할 수 있으나, 600°C 이상의 고온에서 주기적인 재생이 반드시 요구되므로 별도의 OBH (on-board heating) 시스템이 필요하며 이는 결국 연료효율 (연비) 저하로 연결된다. 또한 Urea-, HC-SCR 또는 SCRT 기술을 고려할 수 있으나, SCRT나 Urea-, HC-SCR 기술의 적용을 위해서는 350°C 이상의 배기가스 온도가 요구되는데 (Dec, 2001; Mack *et al.*, 2004) HCCI 엔진의 배기가스의 온도는 280°C 이하이므로 적용 가능성이 낮다.

미래형 HCCI 엔진 배기가스의 온도는 280°C 이하이기 때문에 기존의 TWC는 사용할 수 없으며, 현재 상용화된 린번엔진 (lean-burn engine)보다도 훨씬 과잉공기 조건이므로 TWC를 적용할 수 없다 (Aceves, 2004). 또한 HCCI 엔진기술에서는 디젤 엔진 배기가스 정화를 위하여 장착되는 DPF/DOC의 재생에 필요한 post injection이 불가능하므로 이 또한 사용하기 어렵다. 따라서 TWC나 DPF/DOC와는 전혀 다른 새로운 개념의 HCCI 엔진 배기가스 처리용 촉매제조 원천기술의 개발이 요구되고 있다.

4. 실험방법

CO 산화반응에 대한 목적촉매들의 활성을 비교하기 위하여, DT51D TiO₂ (Millennium

Chemicals) 표면에 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.999%)로 만들어진 전구체 용액을 incipient wetness 기법으로 담지하여 제조하였다. 비교촉매로는 순수 Co_3O_4 (Aldrich, 99.999%) 및 CoO (Aldrich, 99.999%)와 TiO_2 간의 고상반응으로부터 얻어진 CoTiO_x 를 사용하였다. 연속 흐름식 반응 시스템 내에서 MFC (Brooks Model 5850E)에 의해 조절되는 유량 $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ 의 air를 이용하여 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 570°C 에서 1 시간 동안 촉매를 전처리한 후에, 40°C 의 반응온도에서 CO 산화반응을 수행하였다. GHSV 20,000에 해당하는 전체 유량 $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ 내에 CO와 O_2 의는 각각 1 및 3%가 되도록 MFC에 의해 제어되었다. 반응 전과 후의 CO 농도는 TCE가 부착된 GC (Agilent, Model 6890N)를 이용하여 분석되었다.

5. 결과 및 고찰

HCCI 엔진 배가스를 모사하기 위한 하나의 조건으로 행해진 CO 산화반응에 대한 반응 활성은 사용된 대상촉매들에 크게 의존하는 것으로 나타났다 (Fig. 2). 순수한 Co_3O_4 가 촉매로 사용된 경우에는, 반응초기에 90% 정도의 산화활성을 보이다가 반응시간의 경과와 함께 서서히 활성이 감소되었다. 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매상에서는 약 40분 후에 조사된 반응시간 동안 일정한 활성을 유지하였으며, 상대적으로 CoTiO_x 촉매의 경우에는 15% 정도의 반응활성을 보여주었다. 따라서, 이러한 결과들은 촉매의 표면구조에 따라 CO 산화반응의 활성이 결정되어진다는 것을 암시하며, surface encapsulation에 의해 안정한 촉매활성을 기대해 볼 수 있다 (Kim and Choo, 2005).

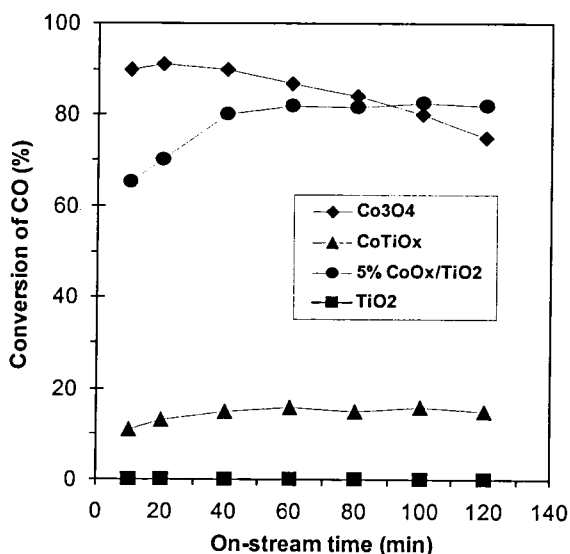


Fig. 2. Catalytic activity of Co oxides for CO oxidation at 40°C .

6. 결 론

Co_3O_4 의 surface encapsulation 기법은 저온 CO 산화반응에 대한 활성감소 현상을 개선

할 수 있는 효과적인 하나의 접근방법이 될 수 있다.

참 고 문 헌

- Aceves, S., 2004, *Sci. Technol. Rev.*, p. 17.
- Dec, J.E., 2001, 7th Diesel Engine Emissions Reduction Workshop, August 5-9.
- Epping, K., Aceves, S., Bechtold, R. and Dec, J., 2002, *SAE paper* 2002-01-1923.
- Kim, M.H. and Choo, K.H., 2005, *J. Environ. Sci.*, 14, p. 221.
- Linna, J.R., Stobart, R. and Wilson, R., 2000, Windsor Workshop 2000 Transportation Fuels: ATF Engine Management Systems, Toronto, Canada, June 6.
- Mack, H., Gupta, R. and Dibble, R.W., 2004, Homogeneous Charge Compression Ignition Symposium, Berkeley, CA, August 10-11.
- Paul, J.C., 2001, California Advanced Reciprocating Internal Combustion Engines Collaborative Workshop, Sacramento, July 10.
- Stanglmaier, R. and Roberts, C., 1999, *SAE paper* 1999-01-3682.