

상용 디젤엔진용 산화촉매의 배출가스 저감 특성

Emission Characteristics of Diesel Oxidation Catalysts for a Commercial Diesel Engine

최병철 · 이춘희 · 박희주 · 정명근 · 권정민 · 신병선 · 김상수

B. C. Choi, C. H. Lee, H. J. Park, M. K. Jung,
G. M. Kwon, B. S. Shin and S. S. Kim

Key Words : Diesel Engine(디젤엔진), Catalyst(촉매), DOC(디젤산화촉매), Aging(열화), Additive Catalyst(조촉매)

Abstract : Recently, as people pay attention to the environmental pollution, the emission of diesel engine has become a serious problem. Diesel Oxidation Catalysts(DOC) were experimentally investigated for the purification of pollutants exhaust emission from the diesel engine. In this study, the conversion efficiency of exhaust gas was investigated with various washcoat materials of the DOC. It was formed that CO conversion efficiency depended on temperature, but THC conversion was dominated by temperature and space velocity. Conversion efficiency of THC and CO increased with the addition of ZSM 5 in the washcoat, whereas these conversion efficiency decreased by adding Nd and Ba additives. V₂O₅ additive had the thermal stability for high temperature. Thermal durability of the catalyst was improved as increase of V₂O₅ additive.

1. 서 론

현재 세계 각국은 지구온난화와 환경문제로 인하여 환경오염원에 관한 규제를 강화하고 있다. 환경오염원 중의 하나가 자동차 배출가스이며, 그 중에서도 디젤자동차의 배출가스가 큰 비중을 차지한다. 디젤자동차는 출력과 연비의 우수성으로 인하여 대형상용자동차 및 일부 승용차에 많이 이용되어 왔으며, 이들 디젤엔진의 연소나 배기후처리에 관한 연구도 꾸준히 이루어지고 있다.

그러나, 디젤자동차는 환경 친화적 관점에서 입자상물질(PM), 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 질소산화물(NOx)의 저감기술 개발이 요구되고 있다. 이들 물질들이 대도시 대기오염에 심각한 영향을 미치므로 그 규제치는 점차 강화되고 있다. 따라서, 이러한 유해물질의 저감 없이는 디젤자동차의 입지 확보가 어려워지게 되었다.

이들 규제에 대응하기 위한 기술로 엔진의 연소 기술 개선과 더불어 최근에는 후처리 기술로써 DOC(Diesel Oxidation Catalyst)가 개발되었다.

DOC는 THC와 CO의 배출저감은 가능하게 하였지만 연료 중의 황성분과 매연으로 인하여 성능이 저감된다. 따라서, 내구성의 확보가 어렵다.^{1,2)} 더욱 강화되어지는 배출가스 규제를 만족시키기 위해서 보다 나은 성능의 DOC 개발이 요구되고 있다.

본 연구에서는 디젤엔진의 배기후처리 장치로 개발된 DOC 촉매의 조성과 촉매의 구조에 따른 정화특성을 알아보았다. DOC의 정화특성과 촉매 성분의 반응특성 파악을 위한 실험방법으로 자체 개발한 상용 디젤엔진의 실제 운전조건을 모사한 시험모드를 채택하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험 장치

실험 장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이, 디젤 엔진, 동력계, 가스 분석기, 매연측정기 그리고 데

접수일 : 2002년 1월 24일

최병철, 이춘희, 박희주 : 전남대학교 기계공학과
정명근, 권정민, 신병선, 김상수 : (주)오-텍

이터 기록기 등으로 이루어져 있다. 엔진의 연료와 냉각수의 온도는 온도조절기에 의해 조정되고, 엔진의 운전 조건은 동력계에 의하여 제어된다. 디젤산화촉매는 배기 매니폴드 출구로부터 약 1.5 m 떨어진 배기관에 장착하고, 촉매의 입, 출구에서 자동차용 배출가스 및 매연 측정용 샘플관을 장착하여 배출가스 성분과 매연 농도를 각각 측정하였다.

본 실험에서 사용된 엔진은 국내에서 생산된 직접분사방식의 4행정, 4실린더 디젤엔진으로 배기량은 2903 cc이다. 엔진에 대한 상세한 사양은 Table 1에 나타내었다. 동력계는 Table 2에서 나타낸 것과 같이, 와전류(Eddy current, EC)방식의 440 kW/4000 rpm급(Fuchino Co., ESF 600)을 사용하였으며, 가스분석기는 직접 샘플링방식의 자동차용 가스분석기 (Horiba, MEXA 9100DEGR)를 사용하였다. 분석기는 CO와 CO₂분석에는 NDIR (Non dispersive Infrared)방식, THC분석에는 FID (Flame Ionization Detector)방식, 그리고 NOx 분석에는 CLD(Chemiluminescence Detector)방식을 채용하고 있다. 매연측정에는 여과지 샘플링방식 (Bosch 측정 방법)의 매연측정기(AFT 2000, 원드 환경)를 이용하여 측정하였다.

본 실험에 사용된 촉매는 (주)오덱에서 직접 제조하여 실험에 사용하였다. 촉매 담체(Catalyst substrates)는 67 cell/cm²의 허니컴 모노리스(honeycomb monolith)형으로 촉매 구성성분은 Table 3과 같다. 모든 촉매장치는 듀얼브릭(dual brick)으로 구성되어 있으며 촉매의 성분조성은 V₂O₅, TiO₂, Al₂O₃ 와쉬코트에 백금을 담지(impregnation)한 A촉매를 기본 조성으로 하여, B와 D 촉매는 V₂O₅의 담지량을 A>D>B 순으로 변화시켰고, C와 E는 조촉매 ZSM 5, Nd 그리고 Ba를 첨가해 제조하였다.

Table 1 Engine specifications

Parameter	Specification
Engine Type	4 stroke/DI
Rated Speed(rpm)	3800
Power Output(kw/rpm)	88.56/3800
Torque(kw/rpm)	0.33/1800
Air Charging	Turbo After cooled
Bore×Stroke(mm)	97.1×98
Displacement(cc)	2903

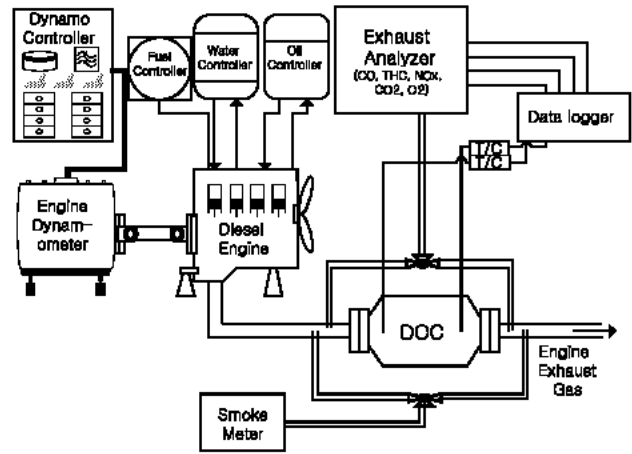


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

Table 2 Dynamometer specifications

Type	Eddy Current (EC)
Manufacturer	Fuchino Co.
Model	ESF 600
Capacity	440KW/4000rpm

Table 3 DOC specifications

Catalyst	Components
A	Pt/V ₂ O ₅ (1) TiO ₂ Al ₂ O ₃
B	Pt/V ₂ O ₅ (2) TiO ₂ Al ₂ O ₃
C	Pt/V ₂ O ₅ TiO ₂ Al ₂ O ₃ ZSM 5
D	Pt/V ₂ O ₅ (3) TiO ₂ Al ₂ O ₃
E	Pt/V ₂ O ₅ TiO ₂ Al ₂ O ₃ (ZSM 5) Nd Ba
F	A+C

2.2 실험 방법

본 실험에서는 DOC의 정화 특성을 파악하기 위한 시험모드로서 자체 개발한 D 15모드를 채택하였다. 디젤엔진시험용 D 15모드의 운전 특성은 Table 4와 같고, 이를 엔진의 회전수와 토크 특성으로 모드를 나타내면 Fig. 2와 같다. 촉매의 정화 성능은 D 15모드의 엔진 안정화 기간을 유지한 후 배출가스의 농도를 측정하여 나타내었다.

Table 4 D 15 Test Mode

Mode	Speed (rpm)	Torque(N.m)	Torque(kg.m)
1	idle	0	0
2	2117	7	0.7
3	2484	14	1.4
4	2457	28	2.9
5	1720	24	2.4
6	1885	69	7.0
7	1774	40	4.1
8	2693	104	10.6
9	3231	132	13.5
10	1433	34	3.5
11	1824	71	7.2
12	2088	90	9.2
13	1616	150	15.3
14	2289	125	12.8
15	2962	168	17.1

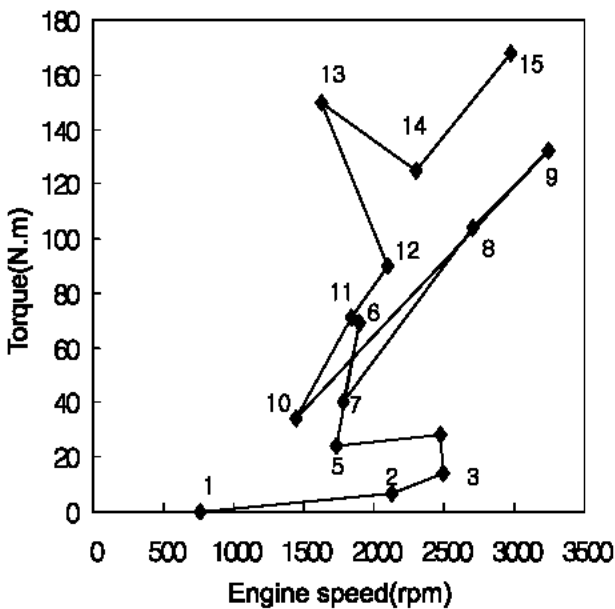


Fig. 2 D 15 Test mode

정확율은 촉매의 입, 출구에서 배출가스 농도를 측정하여 $\{(A_{in} - A_{out}) \times 100\} / A_{in} (\%)$; (A, Emission component)로써 나타내었다.

열화촉매의 정화특성을 파악하기 위하여 엔진벤치 열화를 실시하였다. 촉매의 열화모드는 Table 5에 나타내었다. 엔진벤치 열화모드는 온도와 공간속도(space velocity, SV flow rate (cc/h) / catalyst volume (cc))의 함수로서, 각 엔진 회전속도

에서 엔진 출력을 변화시켜 일정한 온도를 유지하였다. 엔진 벤치 열화모드는 1시간 4단계의 각 운전조건을 1사이클로 하여 3사이클씩 실시하였다.

Table 5 Engine aging mode

Stage	Speed (rpm)	Test time(min)	Cat in temp.(°C)	Cat out temp.(°C)
1	2000	18	255	250
2	3000	6	465	450
3	3800	6	290	290
4	3800	30	620	620

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 디젤엔진의 배출가스 특성

Fig. 3은 D 15모드에 있어서 엔진의 배출가스 특성을 나타낸 것이다. THC의 배출특성은 낮은 엔진 회전속도와 중 부하의 엔진 운전조건에서 즉, 5, 6, 7 그리고 10, 11모드에서 그 배출량이 증가하고, 고속, 고부하 영역에서는 THC의 생성이 감소함을 알 수 있다. CO의 배출특성은 THC와 비슷한 경향을 나타내고 있다. NOx의 배출은 고부하와 높은 엔진 회전속도에서 증가하는 것을 볼 수 있다.

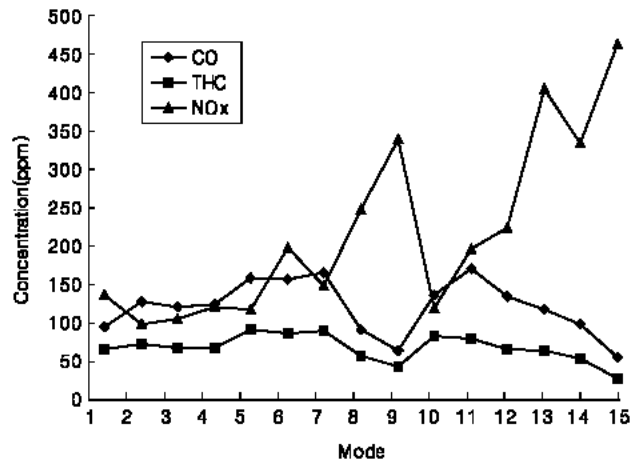


Fig. 3 Exhaust emission characteristics of D 15 test mode

Fig. 4는 D 15 모드 운전시 배출가스 온도를 나타내고 있다. NOx 배출특성은 이 배기온도와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 따라서, NOx 생성은 실린더 내에서의 연소온도의 영향이 지배적임을 알 수 있다.

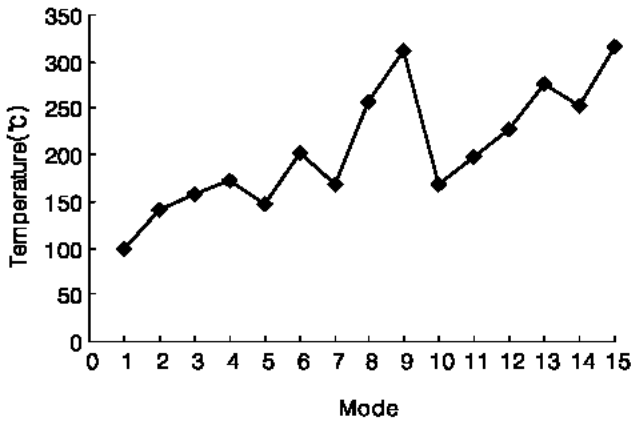


Fig. 4 Exhaust gas temperature of D 15 test mode

Fig. 5와 같이 매연은 2모드를 제외하고 전 모드에서 거의 동일한 수준의 10~15% BSN(Bosch Smoke Number)을 나타내었으나, 고속, 고부하인 2모드는 20%의 BSN으로 약간 높은 특성을 보이며, 중속, 중부하의 7모드에서는 7% BSN을 나타낸다. 이것은 실험에 사용된 엔진의 매연 발생 특성인 것으로 보인다3).

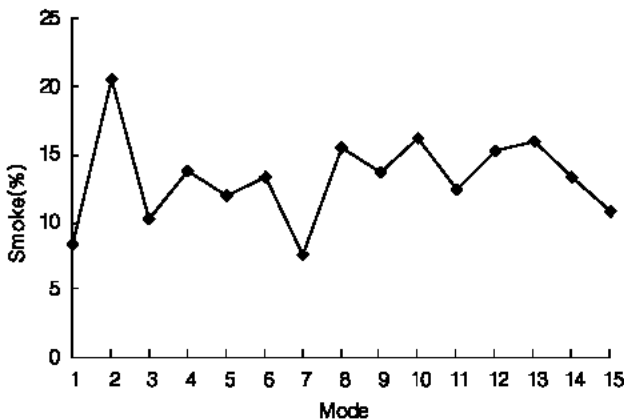


Fig. 5 Smoke of D 15 test mode

3.2 디젤산화촉매의 정화특성

Fig. 6은 fresh촉매의 D 15모드에서의 THC 정화율을 나타내고 있다. 촉매 정화율은 각 모드에서 안정화 기간을 거친 후 촉매의 입, 출구에서 THC 농도를 측정하여 계산하였다. Fresh상태에서 촉매들의 정화율은 엔진의 운전조건 특히, 배출가스 온도의 영향이 큰 것으로 보인다. 배출가스 온도를 나타낸 Fig. 4와 정화율을 비교하면, 2,3,4 모드에서 10%이상의 정화율을 나타내기 시작하는 것을 볼 수 있는데 이때의 온도인 150~180°C가 DOC의 활성화온도를 알 수 있다.

그러나, 엔진의 아이들 기간, 즉 DOC의 활성화 온도 이하에서 대부분의 촉매는 높은 정화율을 나타내고 있다. 이것은 촉매의 산화 반응의 결과가 아닌, 촉매의 흡착 결과로 보여진다. 특히, 흡착촉매의 주성분인 제올라이트(ZSM 5)를 포함한 C, E, F촉매에서 높은 흡착특성을 보이고 있다.⁴⁾

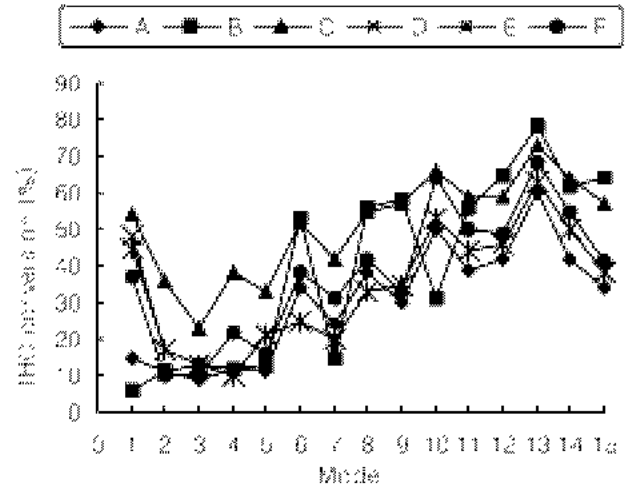


Fig. 6 THC conversion efficiency of fresh DOC

Pt/TiO₂ V₂O₅ Al₂O₃촉매에 조촉매 제올라이트만을 첨가한 C촉매가 전 시험모드 영역에서 가장 높은 THC의 정화율을 보이고, C촉매에 Nd와 Ba를 첨가한 E촉매의 정화율이 C촉매 보다는 낮게 나타나고 있다. 이것은 Nd와 Ba의 첨가에 의해서 제올라이트의 분산도가 저하되고 디젤엔진의 특성상 주로 회박영역에서 운전되기 때문에 Nd와 Ba를 첨가한 촉매의 정화율이 감소하는 것으로 생각된다. B촉매는 모드에 따라서 가장 높은 정화율을 보이지만, 온도의 변화에 민감한 정화특성을 보이고 있다.

F촉매는 A와 C촉매를 동시에 적용한 dual brick으로, 각 촉매의 성능을 유지하여 중간 정도의 정화율을 보이고 있다.

Fig. 7은 CO의 정화율을 나타내고 있다. CO의 정화율 역시 THC와 비슷한 정화특성을 나타내고 있으나, THC의 경우보다 낮은 온도에서 촉매활성을 나타내고 있다. CO 정화율은 C촉매가 가장 우수한 특성을 보이고 있다. 특히, 제올라이트를 담지한 C와 E촉매는 1~5모드까지 높은 촉매활성에 도달하고, 5모드 이후에 촉매 활성화온도 이하의 급격한 온도 저하에도 촉매담체의 열관성이 유지되어 높은 정화율을 유지하고 있다. 또한, V₂O₅가 가장 적게 담지된 B촉매의 CO 정화율은 온도변화에 가장 민감하게 나타났다⁵⁾.

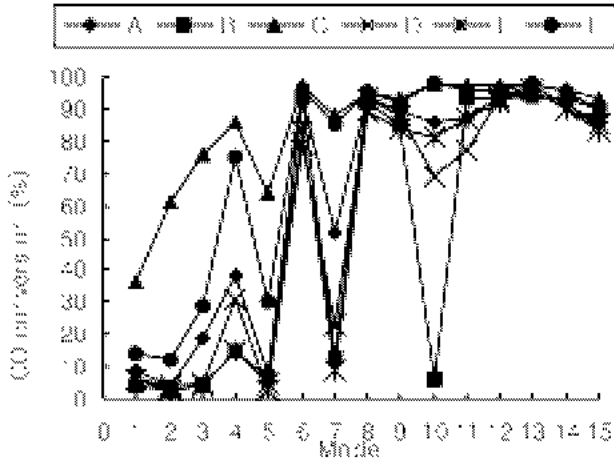


Fig. 7 CO conversion efficiency of fresh DOC

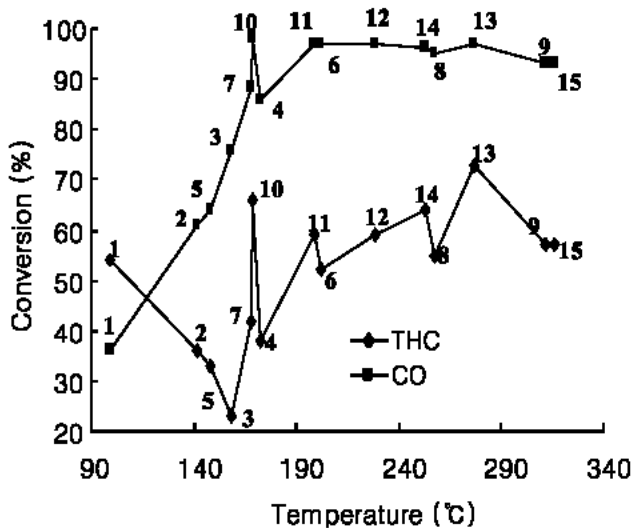


Fig. 8 THC and CO conversion efficiency of C catalyst

Fig. 8은 D 15모드에서의 촉매 입구 온도에 대한 C촉매의 정화율을 나타내었다. 온도의 증가에 따라서 THC와 CO의 정화율이 증가하는 것을 볼 수 있다. D 15모드 중 3모드(158℃)와 10모드(169℃)에서 큰 정화율의 차이를 보이는 것은 엔진 회전속도의 차이로 인한 촉매의 공간속도의 변화가 큰 요인으로 추정된다. CO의 경우 THC보다 촉매에서의 반응성이 우수하여 온도에 대하여 선형적인 정화율을 보이고 있다.

매연은 최고 20%정도의 정화율을 보였지만 이것은 정화된 결과로 보기는 어려우며 촉매에서의 여과(trap)효과로 보인다.

NOx는 최고 3%로 정도의 정화율을 보이나, 이는 정화작용이라기 보다 흡착현상 때문이다.

이상의 실험모드에 의해서 DOC의 정화특성을

실험한 결과, ZSM 5를 첨가한 C촉매가 가장 우수한 정화성능을 보였다.

3.3 열화 디젤산화촉매의 정화특성

열화된 디젤산화촉매의 정화특성을 알아보기 위해서, 엔진벤치에서 열화를 실시하였다. 엔진벤치 열화모드는 Table 5에 나타난 것과 같이 높은 온도와 공간속도를 주기적으로 변화하여 열화시킨다. 실제 디젤엔진 자동차의 운전특성상 배기온도가 높지 않기 때문에 촉매의 열적열화에 대한 노출빈도는 그리 높지 않다. 따라서, 본 연구의 열화 디젤산화촉매의 평가를 위해 엔진벤치 열화모드는 실제 배출가스 온도보다 높은 온도조건을 사용하고 있다.

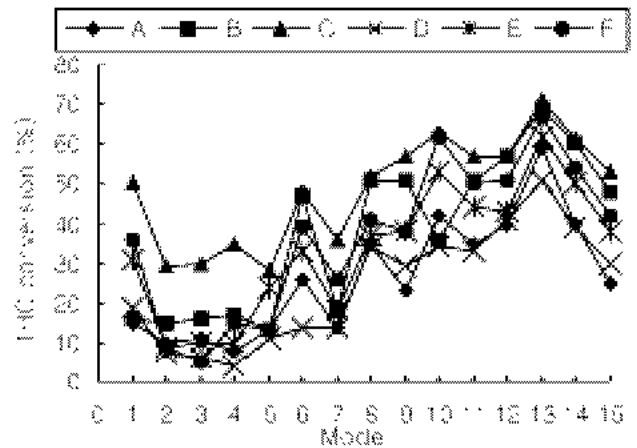


Fig. 9 THC conversion efficiency of aged DOC

Fig. 9는 열화 후의 THC 정화율을 나타낸 것으로, Fig. 6과 비교하면 열화촉매의 정화율이 저하하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 정화율 저하 경향은 모든 촉매가 거의 비슷한 정도로 나타나고 있다.

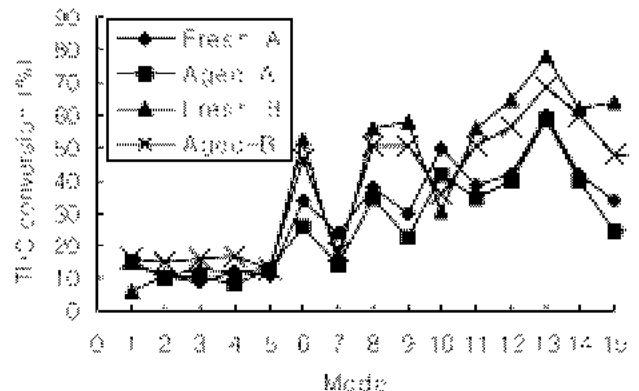


Fig. 10 THC conversion efficiency of A and B catalyst

Fig. 10은 열화 DOC의 CO 정화율을 나타내고 있다. CO의 정화율은 fresh한 촉매와 비슷하거나 약간 높게 나타나고 있다. 즉, CO의 촉매반응은 이 정도의 촉매열화 조건에는 영향을 받지 않음을 알 수 있다. NOx와 매연의 정화율은 열화 후에도 fresh 상태와 비슷하며, 정화율은 극히 낮았다.

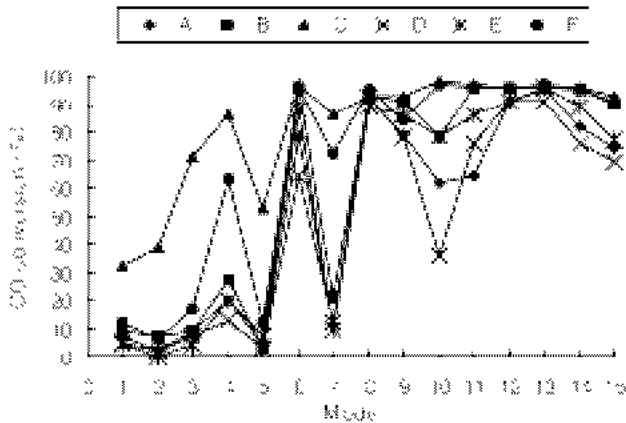


Fig. 11 CO conversion efficiency of aged DOC

Fig. 11은 V₂O₅의 담지량이 가장 많은 A촉매와 담지량이 가장 적은 B촉매의 fresh 상태와 열화된 상태에서 THC 정화율을 비교하고 있다. 열화 전후의 정화율 차이의 정도는 작지만, A촉매보다는 B촉매가 감소의 폭이 더 크게 나타나고, 온도 변화에 민감한 반응 특성을 보였다. 열화가 더욱 진행된다면 두 촉매의 정화율 차이는 더 커질 것으로 보인다. 이처럼 V₂O₅의 담지량의 증가는 열화에 대한 내구성의 증가를 유도하고, 촉매담체의 열적관성의 증가로 온도변화에 대한 정화율의 변화 정도도 작은 현상을 보이고 있다.

4. 결 론

본 연구에서 귀금속과 조촉매의 구성성분 변화를 통하여 디젤엔진 산화촉매의 정화특성을 파악한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 디젤산화촉매에서 촉매온도와 공간속도가 THC와 CO의 정화율에 큰 영향을 미쳤다.
- 2) Pt/V₂O₅ TiO₂ Al₂O₃ (ZSM 5)촉매가 디젤산화촉매로서 THC와 CO의 정화율이 가장 우수하게 나타났다.
- 3) V₂O₅의 담지량의 증가로 디젤산화촉매의 THC, CO 정화율은 향상되고 담체의 열적 안정성이 강화되었다.

후 기

본 연구는 2001년도 BK21사업의 RA지원 프로그램에 의해 수행되었으며, 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고 문헌

1. M. Khair and D. L. McKinnon, "Performance Evaluation of Advanced Emission Control Technologies for Diesel Heavy Duty Engines", SAE 1999 01 3564, 1999
2. M. Tamanouchi, T. Akimoto, S. Aihara and H. Morihisa, "Effects of DGM and Oxidation Catalyst on Diesel Exhaust Emissions", SAE 1999 01 1137, 1999
3. A. Blackwood, D. Tidmarsh and M. Willcock, "The Effect of an Oxidation Catalyst on Cold Start Diesel Emissions in the First 120 Seconds of Running", SAE 980193, 1998
4. 최병철, "배기후처리 공학", 바로출판사, 광주, pp.364~370, 2001
5. D. H. Kim, S. I. Woo, J. Noh and O. B. Yang, "Synergistic effect of vanadium and zirconium oxides in the Pd only three way catalysts synthesized by sol gel method", Applied Catalysis A: General 207 (2001)69~77, 2001